

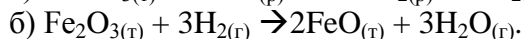
ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ
з Тем 4 ХІМІЧНІЧНА КІНЕТИКА.
ХІМІЧНА РІВНОВАГА

Приклад 4.1. Скласти кінетичне рівняння для гомогенної газофазної реакції
 $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$

Розв'язок. Якщо відсутні дані про порядки реакції за відповідними реагентами, то у першому наближенні можна скористатися старим формулюванням закону діючих мас і вважати, що швидкість реакції пропорційна добутку концентрацій вихідних речовин, піднесених у ступені, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам перед формулами цих речовин у рівнянні реакції. Отже, для заданої реакції кінетичне рівняння має вигляд:

$$\vartheta = k \cdot C^2_{\text{H}_2\text{S}} \cdot C_{\text{O}_2}.$$

Приклад 4.2. Записати кінетичне рівняння для реакцій, що проходять за схемами:



Розв'язок. У випадку гетерогенних реакцій концентрація твердої фази вважається постійною і не вноситься в кінетичне рівняння, тому маємо:

а) $\vartheta = k_1 C^2_{\text{HCl}(\text{р})};$

б) $\vartheta = k_1 C^3_{\text{H}_2(\text{г})}.$

Приклад 4.3. При 509^0 константа швидкості реакції $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ дорівнює 0,16, а вихідні концентрації (моль/л): $C(\text{H}_2)_{\text{вих.}} = 0,04$; $C(\text{I}_2)_{\text{вих.}} = 0,05$. Обчислити початкову швидкість реакції. Як зміниться швидкість реакції, коли концентрація водню зменшиться до 0,03 моль/л?

Розв'язок. Відповідно до закону діючих мас початкова швидкість реакції дорівнює:

$$\vartheta_{\text{поч}} = k \cdot C(\text{H}_2)_{\text{вих.}} \cdot C(\text{I}_2)_{\text{вих.}} = 0,16 \cdot 0,04 \cdot 0,05 = 3,2 \cdot 10^{-4}.$$

До певного часу прореагувало водню: $0,04 - 0,03 = 0,01$ моль/л.

Співставляючи коефіцієнти у рівнянні реакції, робимо висновок, що і йоду прореагувала така ж кількість, тому його концентрація набула значення:

$$C(\text{I}_2) = 0,05 - 0,01 = 0,04 \text{ моль/л.}$$

При цьому швидкість реакції

$$\vartheta = k \cdot C(\text{H}_2) \cdot C(\text{I}_2) = 0,16 \cdot 0,03 \cdot 0,04 = 1,92 \cdot 10^{-4}.$$

Порівняно із початковою швидкість реакції зменшиться у

$$\vartheta_{\text{поч}} / \vartheta = 3,2 \cdot 10^{-4} / 1,92 \cdot 10^{-4} = 1,7 \text{ разів.}$$

Приклад 4.4. Як зміниться швидкість газофазної реакції $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ при підвищенні тиску у 2 рази?

Розв'язок. Для спрощення позначимо вихідні концентрації реагентів: $[\text{NO}]_{\text{вих.}} = a$, $[\text{O}_2]_{\text{вих.}} = b$. Тоді початкова швидкість реакції

$$\vartheta_{\text{поч}} = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2] = k \cdot a^2 \cdot b.$$

При підвищенні тиску в 2 рази концентрації теж зростуть удвічі:

$$[\text{NO}]_1 = 2a; [\text{O}_2]_1 = 2b,$$

а швидкість реакції буде дорівнювати:

$$\vartheta_1 = k \cdot (2a)^2 \cdot 2b = k \cdot 4a^2 \cdot 2 = 8 \cdot ka^2 \cdot b = 8\vartheta_{\text{поч}}.$$

Тобто швидкість реакції зросте у 8 разів.

Приклад 4.5. У скільки разів зросте швидкість реакції $3\text{A}_{(\text{г})} + \text{B}_{(\text{г})} \rightarrow 2\text{D}_{(\text{г})}$, що проходить у закритій посудині, якщо концентрації вихідних речовин збільшити у 3 рази?

Розв'язок. Позначимо концентрації (моль/л) вихідних речовин А і В буквами a і b відповідно і запишемо кінетичне рівняння:

$$v = k \cdot a^3 \cdot b.$$

Після збільшення концентрацій в 3 рази вони дорівнюватимуть $3a$ і $3b$, тому швидкість реакції буде визначатися рівнянням

$$v_1 = k \cdot (3a)^3 \cdot 3b,$$

а збільшення швидкості – відношенням v_1/v . Тоді одержимо:

$$\frac{v_1}{v} = \frac{k(3a)^3 \cdot 3b}{ka^3 \cdot b} = \frac{81ka^3 \cdot b}{ka^3 \cdot b} = 81.$$

Таким чином, швидкість реакції зросла у 81 разів.

Приклад 4.6. Температурний коефіцієнт деякої реакції дорівнює 3. Як зміниться швидкість реакції при зниженні температури на 40° ?

Розв'язок. Знайдемо змінення температури:

$$\Delta T = (T_2 - T_1) = -40.$$

Знак мінус «-» підкреслює, що температура знижується. Перетворимо рівняння Вант-Гоффа і підставимо дані:

$$v_2/v_1 = \gamma^{\Delta T/10} = 3^{-40/10} = 3^{-4} = 1/3^4 = 1/81.$$

Тобто при зниженні температури на 40° швидкість реакції зменшиться у 81 разів.

Приклад 4.7. При підвищенні температури від 40°C до 60°C швидкість реакції зросла у 9 разів. Чому дорівнює температурний коефіцієнт цієї реакції?

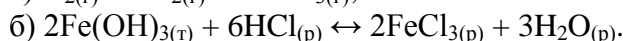
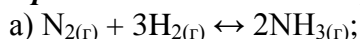
Розв'язок. Підвищення температури складає $\Delta T = 60 - 40 = 20$, тоді показник ступеню в рівнянні Вант-Гоффа дорівнює $\Delta T / 10 = 20 / 10 = 2$.

Підставимо дані у перетворене рівняння Вант-Гоффа ($v_2/v_1 = \gamma^{\Delta T/10}$):

$$v_2/v_1 = \gamma^2 = 9,$$

$$\text{звідки } \gamma = 3, \quad \text{оскільки } 3^2 = 9.$$

Приклад 4.8. Записати вираз константи рівноваги для оборотних процесів:



Розв'язок. а) Згідно з законом діючих мас для гомогенної системи у вираз константи рівноваги вносяться концентрації всіх речовин: ті, що у рівнянні реакції стоять зліва, наводяться у знаменнику, а ті, що справа, – у чисельнику:

$$K = \frac{[\text{NH}_{3(\text{r})}]^2}{[\text{N}_{2(\text{r})}] \cdot [\text{H}_{2(\text{r})}]^3}.$$

б) для гетерогенних реакцій концентрація більш конденсованої фази вважається постійною, тому її не зазначають у виразі константи рівноваги:

$$K = \frac{[\text{FeCl}_{3(\text{p})}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_{(\text{p})}]^3}{[\text{HCl}_{(\text{p})}]^6}.$$

Одержані вирази констант рівноваги мають оцінювальний характер, оскільки для точнішого визначення константи рівноваги необхідно концентрації речовин підносити у ступені, що дорівнюють частинним порядкам реакції по кожному реагенту, а не тим коефіцієнтам, що стоять у рівнянні реакції перед формулами речовин.

Приклад 4.9. Обчислити константу рівноваги за деякої температури у газофазній системі $2\text{NO}_2 \leftrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$, якщо початкова концентрація NO_2 дорівнювала 0,30 моль/л, а до встановлення рівноваги прореагувало 80 % NO_2 .

Розв'язок. Концентрація нітроген (IV) оксиду ($[\text{NO}_2]_{\text{реакц}}$), що вступив у реакцію та витратився внаслідок неї до моменту встановлення рівноваги (80%), складає:

$$[\text{NO}_2]_{\text{реакц}} = 0,30 \cdot 0,80 = 0,24 \text{ моль/л.}$$

Концентрація вихідного реагенту NO_2 , що не прореагував до встановлення рівноваги, і є його рівноважною концентрацією, яка дорівнює різниці між початковою концентрацією та тій, що витратилася внаслідок реакції:

$$[\text{NO}_2]_{\text{рівн}} = [\text{NO}_2]_{\text{поч}} - [\text{NO}_2]_{\text{реакц}} = 0,30 - 0,24 = 0,06 \text{ моль/л.}$$

З співставлення коефіцієнтів видно у рівнянні реакції ($2\text{NO}_2 \leftrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$), що до моменту рівноваги утворилося стільки NO , скільки розклалося NO_2 , і вдвічі менша кількість O_2 порівняно з витраченою кількістю NO_2 , тобто:

$$\begin{aligned} v(\text{NO})_{\text{рівн}} &= v(\text{NO}_2)_{\text{реакц}}, \\ v(\text{O}_2)_{\text{рівн}} &= 1/2 v(\text{NO}_2)_{\text{реакц}}. \end{aligned}$$

Тоді рівноважні концентрації NO і O_2 дорівнюють:

$$\begin{aligned} [\text{NO}]_{\text{рівн}} &= [\text{NO}_2]_{\text{реакц}} = 0,24 \text{ моль/л,} \\ [\text{O}_2]_{\text{рівн}} &= 1/2 [\text{NO}_2]_{\text{реакц}} = 1/2 \cdot 0,24 = 0,12 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Підставляємо рівноважні концентрації всіх речовин у вираз константи рівноваги:

$$K = \frac{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{0,24^2 \cdot 0,12}{0,06^2} = 1,92.$$

Приклад 4.10. Рівновага у системі $2\text{Cl}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \leftrightarrow 4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ встановилася при таких концентраціях (моль/л): $[\text{Cl}_2] = 0,8$; $[\text{H}_2\text{O}] = 2,4$; $[\text{HCl}] = 1,2$; $[\text{O}_2] = 1,4$. Обчислити константу рівноваги і вихідні концентрації Cl_2 і H_2O , вважаючи, що на початку реакції хлороводень у системі був відсутній.

Розв'язок. Згідно із законом діючих мас (8.2) константа рівноваги дорівнює:

$$K = \frac{[\text{HCl}]^4 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{Cl}_2]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} = \frac{1,2^4 \cdot 1,4}{0,8^2 \cdot 2,4^2} = 0,788.$$

Позначимо концентрацію витраченого Cl_2 через x і складемо пропорцію з урахуванням коефіцієнтів у рівнянні реакції ($2\text{Cl}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \leftrightarrow 4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$)

$$\begin{array}{l} 2 \text{ моль } \text{Cl}_2 \text{ —————} > 4 \text{ моль } \text{HCl}, \\ x \text{ моль/л } \text{Cl}_2 \text{ —————} > 1,2 \text{ моль/л } \text{HCl}, \end{array}$$

$$x = \frac{2 \cdot 1,2}{4} = 0,6 \text{ моль/л.}$$

Оскільки до встановлення рівноваги витрачено 0,6 моль/л Cl_2 , то його вихідна концентрація дорівнювала:

$$[\text{Cl}_2]_{\text{вих}} = [\text{Cl}_2] + x = 0,8 + 0,6 = 1,4 \text{ моль/л.}$$

Перед формулою H_2O в рівнянні реакції стоїть такий самий коефіцієнт, що й перед формулою Cl_2 , звідки робимо висновок, що витрачена концентрація H_2O теж дорівнює 0,6 моль/л. Тоді вихідна концентрація водяної пари

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{вих}} = [\text{H}_2\text{O}] + x = 2,4 + 0,6 = 3,0 \text{ моль/л.}$$

Приклад 4.11. Обчислити рівноважні концентрації речовин у газофазній системі $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2_{(\text{г})}$ при 1023 К, якщо константа рівноваги $K_c = 1$, а початкові концентрації вихідних сполук $[\text{CO}]_{\text{поч}} = 3$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{поч}} = 3$ моль/л.

Розв'язок. Оскільки початкові концентрації продуктів не вказані, то вважаємо, що вони дорівнювали нулю: $[\text{CO}_2]_{\text{поч}} = 0$; $[\text{H}_2]_{\text{поч}} = 0$. Припустимо, що концентрація CO_2 у ході реакції збільшилася на x моль/л, тоді рівноважна його концентрація дорівнює:

$$[\text{CO}_2] = 0 + x = x.$$

З рівняння реакції видно, що на стільки ж збільшилася концентрація водню

$$[\text{H}_2] = 0 + x = x$$

і зменшилися концентрації вихідних речовин, тобто

$$[\text{CO}] = 3 - x \quad \text{і} \quad [\text{H}_2\text{O}] = 3 - x.$$

Підставимо рівноважні концентрації у рівняння закону діючих мас:

$$K_c = 1 = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{x \cdot x}{(3-x)(3-x)}.$$

Звідки одержуємо:

$$\begin{aligned} 9 - 6x + x^2 &= x^2, \\ 6x &= 9, \\ x &= 1,5. \end{aligned}$$

Тепер можна обчислити рівноважні концентрації всіх речовин:

$$[\text{CO}] = 1,5 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2] = 1,5 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 3 - x = 1,5 \text{ моль/л};$$

$$[\text{CO}_2] = 3 - x = 1,5 \text{ моль/л}.$$

У тому випадку, коли константа рівноваги невідома, її можна обчислити на основі термодинамічних даних реакції, тобто: $K_p = \exp(-\Delta G^0/RT)$ і $K_c = K_p (RT)^{-\Delta \nu}$.

Приклад 4.12. Як впливає підвищення тиску на стан рівноваги в оборотній гетерогенній системі $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{т}) + \text{CO}(\text{г}) \leftrightarrow 3\text{FeO}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г})$?

Розв'язок. Запишемо вирази швидкостей прямої (ϑ_1) та зворотної (ϑ_2) реакцій:

$$\vartheta_1 = k_1 [\text{CO}]; \quad \vartheta_2 = k_2 [\text{CO}_2].$$

Швидкість гетерогенної реакції не залежить від концентрації твердої фази ($\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{т})$ і $\text{FeO}(\text{т})$), а число молекул газу в лівій і правій частинах рівняння реакції є однаковим, тому змінення тиску однаковою мірою змінює швидкість як прямої, так і зворотної реакцій і зміщення рівноваги не відбувається.

Приклад 4.13. В якому напрямку буде зміщуватися рівновага у гомогенній газофазній системі $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{SO}_3$, якщо при постійній температурі збільшити тиск у 4 рази?

Розв'язок. Відповідно до закону діючих мас швидкості прямої ($\vartheta_{\text{пр}}$) і зворотної ($\vartheta_{\text{обр}}$) реакцій виражаються за допомогою кінетичних рівнянь:

$$\begin{aligned} \vartheta_{\text{пр}} &= k_1 \cdot [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2], \\ \vartheta_{\text{звор}} &= k_2 \cdot [\text{SO}_3]^2. \end{aligned}$$

Збільшення тиску в 4 рази викличе збільшення концентрації кожної речовини у системі теж у 4 рази. Тоді швидкості прямої ($\vartheta'_{\text{пр}}$) і зворотної ($\vartheta'_{\text{звор}}$) реакцій зростуть так:

$$\begin{aligned} \vartheta'_{\text{пр}} &= k_1 \cdot (4[\text{SO}_2])^2 \cdot 4[\text{O}_2] = 64k_1 \cdot [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2] = 64\vartheta_{\text{пр}}, \\ \vartheta'_{\text{звор}} &= k_2 \cdot (4[\text{SO}_3])^2 = 16k_2 \cdot [\text{SO}_3]^2 = 16\vartheta_{\text{звор}}. \end{aligned}$$

Розрахунки доводять, що при підвищенні тиску в реакційній системі в 4 рази швидкість прямої реакції зросла в 64 рази, а швидкість зворотної – тільки у 16 разів. З цього випливає, що хімічна рівновага зміщується у бік перебігу прямої реакції.

Приклад 4.14. Як буде зміщуватися рівновага в системі $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$, $\Delta H > 0$ а) при додаванні CH_4 ; б) при збільшенні тиску; в) при підвищенні температури?

Розв'язок. а) При додаванні в рівноважну систему реагенту CH_4 його концентрація збільшується, а це, відповідно до принципу Ле-Шательє, прискорює пряму реакцію, внаслідок якої відбувається витрачання доданої речовини. Тому рівновага буде зміщуватися вправо, у бік прямої реакції. Прискорення прямої реакції приведе до збільшення концентрації продуктів реакції CO_2 і H_2 і, одночасно, до зменшення

концентрації водяної пари $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$. Процес буде проходити до тих пір, поки не встановиться нова рівновага з такими концентраціями всіх компонентів, щоб співвідношення між ними, яке визначається константою рівноваги, залишалось постійним.

б) Згідно з наслідками принципу Ле Шательє збільшення загального тиску в рівноважній системі зміщує рівновагу в бік зменшення тиску, що реалізується при зменшенні кількості молекул газу. А це досягається при протіканні зворотної реакції, оскільки у рівнянні реакції сумарна кількість речовини газу зліва ($\sum \nu = 3$ моль) більша, ніж справа ($\sum \nu = 5$ моль).

в) Оскільки пряма реакція ендотермічна ($\Delta H > 0$), то підвищення температури у системі буде зміщувати рівновагу вправо – саме у бік ендотермічної реакції. Це можна пояснити таким чином. Підвищення температури спричиняє збільшення константи рівноваги:

$$K = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]^4}{[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{O}]^2},$$

тому необхідно, щоб добуток концентрацій продуктів реакції зростав значніше, ніж добуток концентрацій вихідних речовин, що реалізується лише при зміщенні рівноваги у бік прямої реакції.

Приклад 4.15. При деякій температурі у газофазній системі $\text{A}_{(г)} + \text{B}_{(г)} \leftrightarrow \text{C}_{(г)}$, $\Delta H^0 < 0$ встановилася рівновага. Як впливає на концентрацію речовини С: а) підвищення тиску; б) зменшення концентрації речовини А; в) зростання температури; г) додавання каталізатору?

Розв'язок. а) З принципу Ле-Шательє випливає, що підвищення тиску зміщує хімічну рівновагу в бік утворення меншої кількості молекул газу, в даному випадку – в бік прямої реакції, внаслідок якої утворюється речовина С. Отже, концентрація речовини С збільшиться. До того ж висновку можна прийти на підставі простих розрахунків згідно з законом діючих мас. Позначимо рівноважні концентрації речовин:

$$[\text{A}] = a, [\text{B}] = b, [\text{C}] = c.$$

Тоді швидкості прямої ϑ_1 і зворотної ϑ_2 реакцій у стані рівноваги дорівнюють:

$$\vartheta_1 = k_1 a \cdot b,$$

$$\vartheta_2 = k_2 c.$$

Припустимо, що тиск у системі підвищився у n разів. Відповідно до цього концентрація кожної речовини теж зросла у n разів, а швидкості прямої ($\vartheta'_{\text{пр}}$) і зворотної ($\vartheta'_{\text{обр}}$) реакцій тепер стали такими:

$$\vartheta'_{\text{пр}} = k_1 n a \cdot n b = n^2 k_1 a \cdot b = n^2 \vartheta_1,$$

$$\vartheta'_{\text{звор}} = k_2 n \cdot c = n k_2 c = n \vartheta_2.$$

Видно, що при підвищенні тиску в n разів швидкість прямої реакції зросла значніше (у n^2 разів), ніж швидкість зворотної реакції (тільки у n разів), тому і рівновага зміщується у бік прямої реакції, що приведе до збільшення концентрації речовини С.

б) Зменшення концентрації вихідної речовини А відповідно до принципу Ле-Шательє буде сприяти зміщенню рівноваги у бік реакції, внаслідок якої відбувається утворення цієї речовини, тобто у бік зворотної реакції. А це приведе до витрачання речовини С і, отже, до зменшення його концентрації.

в) Оскільки пряма реакція екзотермічна ($\Delta H^0 < 0$), то теплота виділяється. Тоді згідно з першим законом термохімії (Лавуазьє-Лапласа) зворотна реакція – ендотермічна. А з принципу Ле-Шательє випливає, що підвищення температури зміщує рівновагу у бік ендотермічної реакції (у даному випадку – зворотної), яка проходить з поглинанням теплоти. Тому концентрація речовини С зменшиться.

г) Додавання каталізатору рівною мірою прискорює пряму і зворотну реакцію, не зміщуючи рівновагу, тому відносна концентрація речовини не зміниться.