

План підготовки до практичних занять 18-19 з теми:

«Хімічна кінетика. Хімічна рівновага»

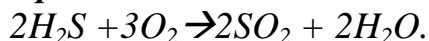
1. Опрацювати тему по конспекту лекцій (сайт – лекція 5, підручникам(сайт)).
- 2.-Опрацювати приклади типових задач і вправ.
 1. **Необхідно знати:** Поняття про швидкість гомогенної реакції, кінетичне рівняння хімічної реакції, порядок реакції, терміни «механізм» і «молекулярність» реакції.
 2. Залежність швидкості реакції від концентрації, закон діючих мас, константа хімічної реакції.
 3. Вплив температури на швидкість реакції (правило Вант-Гоффа).
 4. Поняття каталіз, каталізатор, фермент.
 5. Ознаки хімічної рівноваги та її зміщення під дією певних чинників. Принцип Ле Шательє, константу хімічної рівноваги.

Необхідно вміти:

- Аналізувати дію різних чинників (природи реагентів, температури, концентрації, тиску реагентів, каталізатора, площі поверхні реагентів,) на швидкість хімічної реакції. Розрізняти пряму і зворотну реакції, оборотні процеси, умови необоротності, пояснювати динамічний характер рівноваги та її зміщення під дією різних чинників, виводити математичний вираз константи рівноваги для будь-якої системи. Аналізувати дію різних чинників (зміни: температури, концентрації реагентів та продуктів, тиску) на стан рівноваги системи, прогнозувати напрямок зміщення рівноваги залежно від характеру стороннього впливу. Складати кінетичні рівняння реакцій для елементарних реакцій і проводити розрахунки за ними
Розраховувати швидкість хімічної реакції та концентрації речовин у певний момент часу, змінення швидкості реакції при змінненні температури. Складати вираз константи хімічної рівноваги. Розраховувати константу рівноваги за рівноважними концентраціями і рівноважні чи початкові концентрації речовин – за величиною константи.

Приклади типових задач і вправ

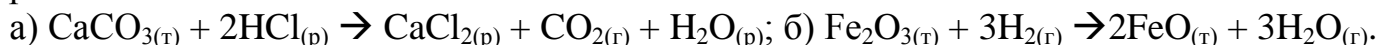
Приклад 1. Скласти кінетичне рівняння для гомогенної газофазної реакції:



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:

$$\mathcal{V} = kc^2_{\text{H}_2\text{S}}c^3_{\text{O}_2}.$$

Приклад 1.2. Записати кінетичне рівняння для реакції, яка характеризується таким рівнянням:



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

$$\text{а) } \mathcal{G} = kc^2_{\text{HCl}_{(p)}}; \quad \text{б) } \mathcal{G} = k_1c^3_{\text{H}_2}$$

Приклад 3. При 509⁰С 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:

$$\mathcal{G}_{\text{поч}} = kc_{\text{H}_2(\text{вих})}c_{\text{I}_2(\text{вих})} \quad \mathcal{G}_{\text{поч}} = 0,16 \cdot 0,04 \cdot 0,05 = 3,2 \cdot 10^{-4}$$

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:

$[\text{I}_2] = 0,05 - 0,01 = 0,04$ моль/л. При цьому швидкість реакції

$$\mathcal{G}_{\text{нов}} = kc_{\text{H}_2}c_{\text{I}_2} = 0,16 \cdot 0,03 \cdot 0,04 = 1,92 \cdot 10^{-4}$$

Порівняно із початковою швидкість реакції зменшиться у

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

Приклад 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: $c_{\text{NO}(\text{вих})} = a$, $c_{\text{O}_2(\text{вих})} = b$. Тоді початкова швидкість реакції

$$\mathcal{G}_{\text{поч}} = kc^2_{\text{NO}}c_{\text{O}_2} = ka^2b$$

При підвищенні тиску в 2 рази концентрації теж зростуть удвічі:

$$c_{1\text{NO}} = 2a; \quad c_{1\text{O}_2} = 2b,$$

а швидкість реакції буде дорівнювати:

$$\mathcal{G}_1 = k(2a)^2 \cdot 2b = k4a^2 \cdot 2 = 8ka^2 \cdot b = 8\mathcal{G}_{\text{поч}}$$

Тобто швидкість реакції збільшиться у 8 разів.

Приклад 5. У скільки разів зросте швидкість реакції $3\text{A}_{(г)} + \text{B}_{(г)} \rightarrow 2\text{D}_{(г)}$, що відбувається 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:

$$\mathcal{G} = ka^3b$$

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

$$\mathcal{G}_1 = k(3a)^3 \cdot 3b,$$

а збільшення швидкості – відношенням $\mathcal{G}_1/\mathcal{G}$. Тоді одержимо:

$$\frac{\mathcal{G}_1}{\mathcal{G}} = \frac{k(3a)^3 \cdot 3b}{ka^3 \cdot b} = \frac{81ka^3 \cdot b}{ka^3 \cdot b} = 81$$

Таким чином, швидкість реакції зросла у 81 разів.

Приклад 6. Температурний коефіцієнт деякої реакції дорівнює 3. Як зміниться швидкість реакції при зниженні температури на 40⁰?

Розв'язок. Перетворимо рівняння Вант-Гоффа і підставимо дані, вважаючи, що $(T_2 - T_1) = -40$ (оскільки температура знижується):

$$\mathcal{G}_2 / \mathcal{G}_1 = \gamma^{(T_2 - T_1)/10} = 3^{-40/10} = 3^{-4} = 1/3^4 = 1/81$$

Тобто при зниженні температури на 40⁰ швидкість реакції зменшиться у 81 разів.

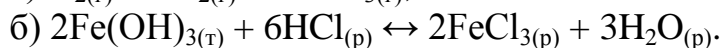
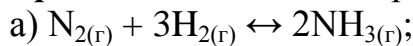
Приклад 7. При підвищенні температури від 40⁰С до 60⁰С швидкість реакції зросла у 9 разів. Чому дорівнює температурний коефіцієнт цієї реакції?

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 ($\vartheta_2 / \vartheta_1 = \gamma^{\Delta T / 10}$):

$$\vartheta_2 / \vartheta_1 = \gamma^2 = 9, \quad \text{звідки } \gamma = 3, \quad \text{оскільки } 3^2 = 9.$$

Приклад 8. Записати вираз константи рівноваги для оборотних процесів:



Розв'язок. а) Для гомогенної систем у вираз константи рівноваги вносяться концентрації всіх речовин: ті, що у рівнянні реакції стоять зліва, наводяться у знаменнику, а ті, що справа, – у числівнику:

$$K = \frac{[NH_{3(g)}]^2}{[N_{2(g)}] \cdot [H_{2(g)}]^3}.$$

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

$$K = \frac{[FeCl_{3(p)}]^2 \cdot [H_2O_{(p)}]^3}{[HCl_{(p)}]^6}.$$

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 9. Обчислити константу рівноваги за деякої температури у газофазній системі $2NO_2 \leftrightarrow 2NO + O_2$, якщо початкова концентрація NO_2 дорівнювала 0,30 моль/л, а до встановлення рівноваги прореагувало 80% NO_2 .

Розв'язок. Концентрація Нітроген (IV) оксиду NO_2 , що витратився внаслідок реакції до моменту встановлення рівноваги (80%), складає:

$$[NO_2]_{\text{реакц}} = 0,30 \cdot 0,80 = 0,24 \text{ моль/л,}$$

а рівноважна концентрація NO_2 :

$$[NO_2]_{\text{рівн}} = [NO_2]_{\text{поч}} - [NO_2]_{\text{реакц}} = 0,30 - 0,24 = 0,06 \text{ моль/л.}$$

З співставлення коефіцієнтів видно, що до моменту рівноваги утворилося стільки NO , скільки розклалося NO_2 , і вдвічі менша кількість O_2 порівняно з витраченою кількістю NO_2 , тобто:

$$v(NO)_{\text{рівн}} = v(NO_2)_{\text{реакц}}, \quad v(O_2)_{\text{рівн}} = 1/2 v(NO_2)_{\text{реакц}}.$$

Тоді рівноважні концентрації NO і O_2 дорівнюють:

$$[NO]_{\text{рівн}} = [NO_2]_{\text{реакц}} = 0,24 \text{ моль/л,}$$

$$[O_2]_{\text{рівн}} = 1/2 [NO_2]_{\text{реакц}} = 1/2 \cdot 0,24 = 0,12 \text{ моль/л.}$$

Підставляємо рівноважні концентрації всіх речовин у вираз константи рівноваги:

$$K = \frac{[NO]^2 \cdot [O_2]}{[NO_2]^2} = \frac{0,24^2 \cdot 0,12}{0,06^2} = 1,92.$$

Приклад 10. Рівновага у системі $2Cl_{2(r)} + 2H_2O_{(r)} \leftrightarrow 4HCl_{(r)} + O_{2(r)}$ встановилася при таких концентраціях (моль/л): $[Cl_2] = 0,8$; $[H_2O] = 2,4$; $[HCl] = 1,2$; $[O_2] = 1,4$. 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 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

$$\begin{array}{l} 2 \text{ моль } \text{Cl}_2 \xrightarrow{\hspace{10em}} 4 \text{ моль } \text{HCl}, \\ x \text{ моль/л } \text{Cl}_2 \xrightarrow{\hspace{10em}} 1,2 \text{ моль/л } \text{HCl}, \end{array}$$

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

Оскільки внаслідок реакції 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 11. Обчислити рівноважні концентрації речовин у системі $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$ при 1023 К, якщо $K_C = 1$, а вихідні концентрації $[\text{CO}]_{\text{вих}} = 3$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{вих}} = 3$ моль/л.

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

За рівнянням реакції видно, що на стільки ж збільшилася концентрація водню $[\text{H}_2] = 0 + x = x$ і зменшилися концентрації вихідних речовин, тобто $[\text{CO}] = 3 - x$ і $[\text{H}_2\text{O}] = 3 - x$.

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:

$$9 - 6x + x^2 = x^2, 6x = 9, x = 1,5.$$

Отже, рівноважні концентрації дорівнюють:

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

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

Приклад 12. Як впливає підвищення тиску на стан рівноваги в оборотній гетерогенній системі $\text{Fe}_3\text{O}_{4(т)} + \text{CO}_{(г)} \leftrightarrow 3\text{FeO}_{(т)} + \text{CO}_{2(г)}$?

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 ($\text{Fe}_3\text{O}_{4(т)}$ і $\text{FeO}_{(т)}$), 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 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 системі у 4 рази швидкість прямої реакції зростає в 64 рази, а швидкість зворотної – тільки у 16 разів. З цього випливає, що хімічна рівновага зміщується у бік перебігу прямої реакції.

Приклад 14. Як буде зміщуватися рівновага в системі $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$, $\Delta H > 0$ при додаванні CH_4 ; при збільшенні тиску; при підвищенні температури?

Розв'язок. а) Якщо в систему додати CH_4 , тобто збільшити його концентрацію, прискориться пряма реакція і рівновага буде зміщуватися у бік витрачення доданої речовини, тобто вправо. Прискорення прямої реакції приведе до збільшення концентрації продуктів реакції CO_2 і H_2 і зменшення концентрації водяної пари. Процес буде протікати до тих пір, поки не встановиться нова рівновага з такими концентраціями усіх компонентів, щоб співвідношення між ними, яке визначається константою рівноваги, залишалось постійним.

б) Відповідно до принципу Ле Шательє збільшення загального тиску у системі зміщує рівновагу в бік зменшення тиску, тобто у бік зменшення кількості молів газу, що досягається при протіканні зворотної реакції (зліва $\sum \nu = 3$ моль, 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 15. При деякій температурі у газофазній системі $\text{A}_{(\text{г})} + \text{B}_{(\text{г})} \leftrightarrow \text{C}_{(\text{г})}$, $\Delta H^0 < 0$ 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: $[A]=a$, $[B]=b$, $[C]=c$. Тоді швидкості прямої ϑ_1 і зворотної ϑ_2 реакцій у стані рівноваги дорівнюють:

$$\begin{aligned}\vartheta_1 &= k_1 a \cdot b, \\ \vartheta_2 &= k_2 c.\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}\vartheta'_{\text{пр}} &= k_1 n a \cdot n b = n^2 k_1 a \cdot b = n^2 \vartheta_1, \\ \vartheta'_{\text{звор}} &= k_2 n \cdot c = n k_2 c = n \vartheta_2.\end{aligned}$$

Видно, що при підвищенні тиску в n разів швидкість прямої реакції зростає 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 $\Delta H^0 < 0$, то теплота виділяється, пряма реакція є екзотермічною. Тоді згідно з законом термохімії (Лавуазьє-Лапласа) зворотна реакція – ендотермічна. А з принципу Ле-Шательє впливає, 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.