

Б41

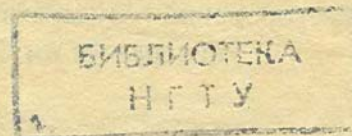
С44

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Нижегородский государственный технический
университет им. Р.Е.Алексеева
Кафедра "Общая и неорганическая химия"

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Методические указания
для проведения лабораторных занятий
по курсу общей химии для студентов химических и
нехимических специальностей всех форм обучения

Нижегород, 2009



Составители: Ю.В. Батталова, Г.Н. Борисова, А.В. Борисов,
Ж.В. Мацулевич, В.К. Османов
УДК 54 (07)

Скорость химических реакций. Химическое равновесие:
метод. указания для проведения лабораторных занятий по
курсу общей химии для студентов химических и нехимических
специальностей всех форм обучения / НГТУ; сост.:
Ю.В.Батталова, Г.Н.Борисова и др. Н.Новгород, 2009. 37с.

Методические указания включают краткое теоретическое
введение, домашние лабораторные работы, задания для
письма

541

С 44

Бр

Скорость химических
реакций. Химическое
равновесие.

етная.
каз 556.

Алексеева.
, 24.

ический
за, 2009

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Химическая кинетика – это раздел химии, в котором изучают влияние различных факторов на скорость химической реакции и ее механизм. Рассматриваются только реакции, которые термодинамически разрешены ($\Delta G_{x.p} < 0$).

Скоростью химической реакции называют изменение концентрации реагирующих веществ или продуктов реакции (ΔC) в единицу времени $V = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$. Скорость реакции измеряется в моль/л·с, если она идет во всем объеме системы (гомогенная реакция) и в моль/м²·с, если реакция идет на границе раздела фаз (гетерогенная реакция). Гомогенная система состоит из одной фазы, гетерогенная – из нескольких фаз. **Фазой** системы называют ее часть, отделенную от других частей физической границей и обладающую во всех точках одинаковым составом и свойствами.

Средняя скорость реакции $V_{ср}$ в интервале времени от t_1 до t_2 определяется соотношением $V = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$, где $\Delta C = C_2 - C_1$, $\Delta t = t_2 - t_1$; C_1 и C_2 – молярная (моль/л) концентрация любого участника реакции в моменты времени t_1 и t_2 соответственно. Знак (-) перед дробью относится к изменению концентраций исходных веществ, $\Delta C < 0$; знак (+) - к изменению концентраций продуктов реакции, $\Delta C > 0$.

Мгновенная скорость – это скорость реакции в момент времени t . Она определяется производной от концентрации по времени $V_t = \pm \frac{dc}{dt}$ (моль/л·с, моль/л·час).

Скорость реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$ экспериментально можно определять либо по убыли концентраций исходных веществ, либо по увеличению концентраций продуктов реакции:

$$V_t = -\frac{dc(A)}{dt} = -\frac{dc(B)}{dt} = \frac{dc(C)}{dt} = \frac{dc(D)}{dt}$$

Под механизмом химической реакции понимают последовательность отдельных стадий процесса, приводящих к продуктам реакции. Стадия, имеющая наименьшую скорость, называется **лимитирующей**. Она определяет скорость процесса в целом.

Основными факторами, влияющими на скорость химической реакции, являются: а) природа реагирующих веществ; б) концентрация реагирующих веществ; в) давление (если в реакции участвуют газы); г) температура; д) наличие катализатора; ж) площадь поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций).

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Влияние концентрации на скорость химической реакции выражается **законом действующих масс**: «При постоянной температуре скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам». Закон справедлив только для **элементарных** реакций.

В общем виде для реакции $aA + bB = cC$ аналитическое выражение закона действующих масс будет иметь вид $\vec{V} = \vec{k} [A]^a [B]^b$, где a и b – порядки реакции по каждому реагенту, соответствующие стехиометрическим коэффициентам.

Для конкретной реакции $I_{2(r)} + H_{2(r)} \rightleftharpoons 2HI_{(r)}$ уравнение скорости прямой реакции будет $\vec{V} = \vec{k} [I_2][H_2]$, а обратной реакции $\vec{V} = \vec{k} [HI]^2$. В этих уравнениях \vec{k} и \vec{k} – константы скорости прямой и обратной реакций. Константа скорости – это скорость реакции при концентрации реагирующих веществ, равных единице. Таким образом, константу скорости можно рассматривать как удельную скорость.

В случае гетерогенных процессов, когда реакция протекает на границе раздела фаз, в уравнение скорости

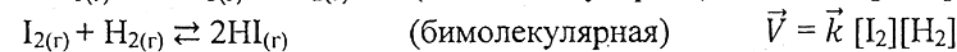
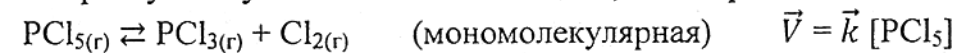
входят концентрации только газообразных или растворенных веществ. Концентрация твердого вещества в процессе реакции остается постоянной и в уравнение скорости реакции не включается.

Например, для гетерогенной реакции $Si_{(тв)} + O_{2(r)} = SiO_{2(тв)}$ уравнение скорости прямой реакции будет $\vec{V} = \vec{k} [O_2]$.

МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ И КИНЕТИЧЕСКИЙ ПОРЯДОК РЕАКЦИИ

К элементарным реакциям применимо понятие «молекулярность реакции», которое характеризует число частиц, участвующих в элементарном взаимодействии.

Различают моно-, би- и тримолекулярные реакции, в которых участвуют соответственно одна, две и три частицы.



Столкновение четырех частиц одновременно невероятно. Максимально возможно столкновение трех частиц.

В случае сложных реакций совокупность элементарных стадий составляет механизм химической реакции. Стадия, имеющая наименьшую скорость, является определяющей и называется лимитирующей стадией реакции.

Порядок реакции определяет характер зависимости скорости от концентрации. Истинный порядок реакции определяется по уравнению, описывающему скорость лимитирующей стадии процесса, полученному из эксперимента. Таким образом, общий (суммарный) кинетический порядок реакции – сумма показателей степеней при концентрациях реагирующих веществ в уравнении лимитирующей скорости реакции, определенном экспериментально.

Так, если для реакции $A + B + C \rightarrow$ продукты кинетическое уравнение, определенное экспериментально, имеет вид

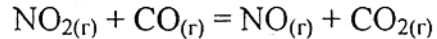
$$\vec{V} = - \frac{dc(A)}{dt} = c(A)^{n_1} c(B)^{n_2} c(C)^{n_3},$$

то $n_1 + n_2 + n_3 = n$ – общий кинетический порядок реакции; n_1, n_2, n_3 – порядок реакции по каждому из компонентов А, В, С; n_1, n_2, n_3 могут быть целыми или дробными числами.

Реакции, скорость которых не зависит от концентрации, имеют нулевой порядок.

Для элементарных процессов n_1, n_2, n_3 совпадают со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции, т.е. молекулярность совпадает с общим кинетическим порядком реакции. Если уравнение реакции не отражает ее механизм, порядок реакции не зависит от стехиометрических коэффициентов.

Рассмотрим химическую реакцию:



Согласно уравнению реакции $\vec{V} = \vec{k}[\text{NO}_2][\text{CO}]$. Экспериментально установленное уравнение скорости этой реакции $\vec{V} = \vec{k} [\text{NO}_2]^2 [\text{CO}]^0$.

Поскольку порядок реакции не соответствует стехиометрическим коэффициентам ее полного уравнения, реакция не может протекать в одну стадию, которая включала бы столкновение между молекулами NO_2 и CO . Установлено, что эта реакция протекает в две бимолекулярные стадии:

- 1) $\text{NO}_{2(r)} + \text{NO}_{2(r)} \rightarrow \text{NO}_{(r)} + \text{NO}_{3(r)} \quad \vec{V} = \vec{k} [\text{NO}_2]^2$
- 2) $\text{NO}_{3(r)} + \text{CO}_{(r)} \rightarrow \text{NO}_{2(r)} + \text{CO}_{2(r)} \quad \vec{V} = \vec{k} [\text{NO}_3][\text{CO}]$

Каждая из этих стадий называется элементарной реакцией. На первой стадии происходит столкновение двух молекул NO_2 , в результате чего атом кислорода переходит от одной из молекул NO_2 к другой. Образовавшийся NO_3 затем быстро передает атом кислорода молекуле CO , в результате чего получается молекула CO_2 и молекула NO_2 .

Первая стадия является лимитирующей. Она определяет скорость процесса. Суммарный порядок полной реакции определяется молекулярностью лимитирующей стадии.

Частица $\text{NO}_{3(r)}$ является интермедиатом (промежуточным

продуктом) поскольку она не входит ни в число реагентов, ни в число продуктов, а лишь образуется в одной элементарной реакции и поглощается в следующей. В этой реакции показатели степени при концентрациях реагентов (два для диоксида азота и нуль для монооксида углерода) со стехиометрическими коэффициентами не совпадают. Они отражают молекулярность (и стехиометрию) лимитирующей стадии (1) и отсутствие влияния участников второй быстрой стадии на скорость реакции в целом. Энергетическая диаграмма этого процесса представлена на рис.1.

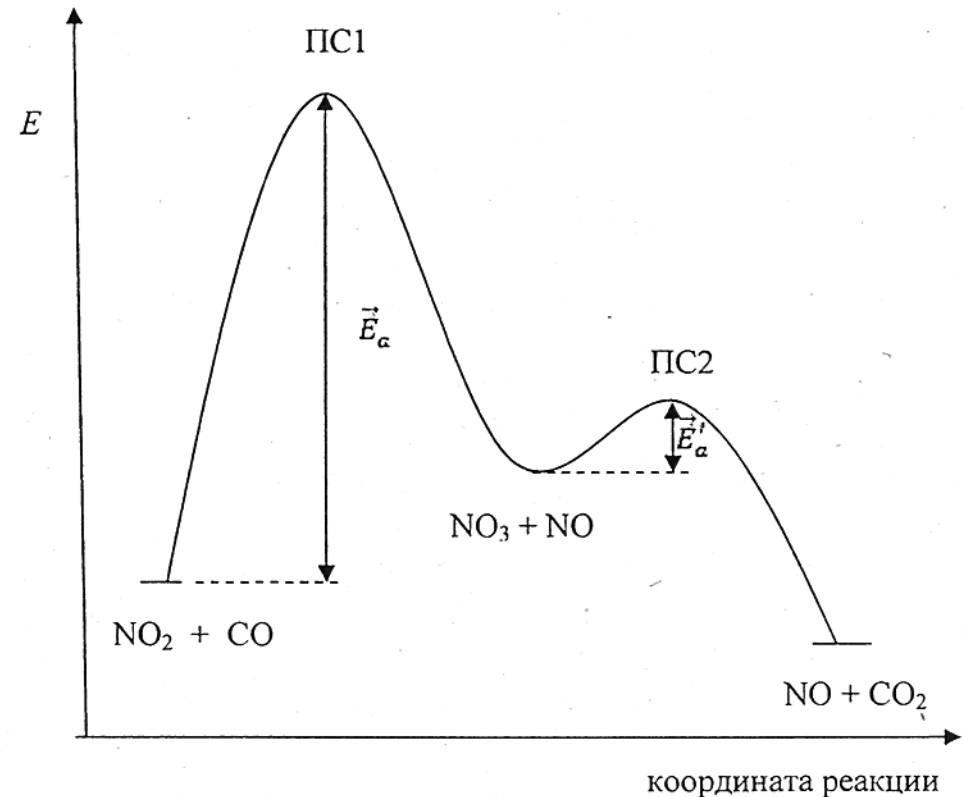
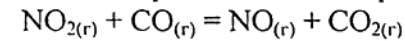


Рис.1. Энергетическая диаграмма двухстадийной реакции



\vec{E}_a^1 – энергия активации первой (лимитирующей) стадии реакции,
 \vec{E}_a^2 – энергия активации второй (быстрой) стадии реакции;
 ПС1 и ПС2 – переходные состояния.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Опытным путем Вант-Гофф установил, что скорость большинства химических реакций увеличивается в 2-4 раза при повышении температуры на 10 градусов. Это правило носит его имя и выражается уравнением

$$V_2 = V_1 \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где V_1 и V_2 – скорости реакции при температурах T_1 и T_2 соответственно; γ – температурный коэффициент, равный 2-4. Эмпирическое правило Вант-Гоффа не объясняет механизм влияния температуры на скорость реакции и не охватывает всей совокупности наблюдаемых закономерностей.

Ускорение химической реакции с ростом температуры, казалось бы, можно объяснить увеличением числа столкновений реагирующих частиц. Однако далеко не каждое столкновение приводит к акту химической реакции. Для того, чтобы столкновение стало эффективным, реагирующие частицы должны не только обладать достаточной энергией, но и иметь пространственное соответствие. Количественной характеристикой энергетического соответствия является величина, называемая **энергией активации (E_a)**.

Под энергией активации понимают некоторое избыточное количество энергии по сравнению со средней ее величиной, которым должна обладать молекула в момент столкновения, чтобы произошла реакция. Энергия активации измеряется в кДж/моль и для большинства реакций изменяется в пределах от 50 до 250 кДж/моль. Считается, что реакции, у которых $E_a > 150$ кДж/моль, при стандартных условиях практически не протекают. Энергия активации расходуется на преодоление отталкивания между частицами и на ослабление химических связей у исходных веществ. Таким образом, энергия активации косвенно характеризует природу реагирующих веществ, так как отражает прочность химической связи в них.

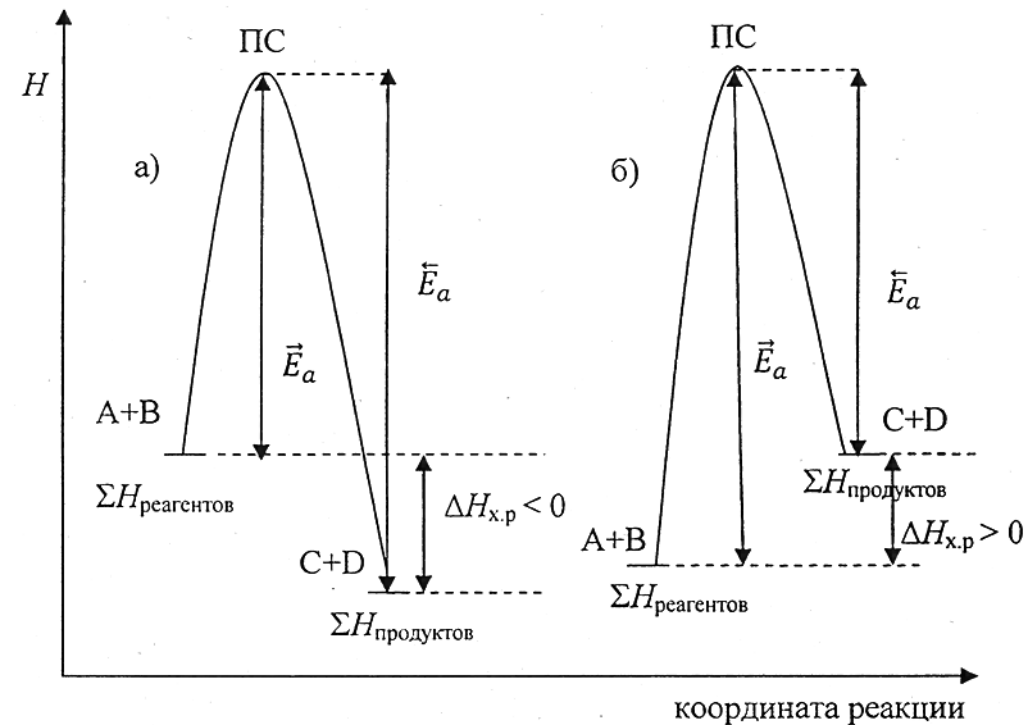
Влияние температуры и природы реагирующих веществ на скорость химической реакции описывается **уравнением Аррениуса**, которое связывает константу химической реакции с энергией активации и температурой:

$$k = A_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

где A_0 – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К); T – абсолютная температура.

Множитель A_0 является постоянной или очень мало зависящей от температуры величиной (для данной реакции). A_0 отражает общее число столкновений частиц в единицу времени, а также вероятность распада так называемого «активированного комплекса» на исходные вещества. Множитель $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ характеризует долю частиц, обладающих энергией, достаточной для вступления в реакцию (долю активных молекул).

Из уравнения Аррениуса следует, что при постоянной температуре константа скорости определяется величиной энергии активации. Чем выше E_a , тем меньше в реакционной смеси активных молекул, тем меньше константа скорости и сама скорость химической реакции. Согласно современным воззрениям, элементарная стадия химической реакции включает образование **“АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА”** (переходного состояния ПС). Это промежуточное состояние, когда химические связи в исходных веществах частично уже разорваны, а новые связи (т.е. продукты реакции) еще не образовались. Время жизни такого состояния измеряется величиной порядка 10^{-13} - 10^{-15} секунды. Исходное и конечное состояния реакционной системы отделены друг от друга энергетическим барьером, высота которого равна энергии активации данного процесса. Состояние активированного комплекса энергетически соответствует максимуму этого барьера. Чем меньше величина этого энергетического барьера, тем быстрее протекает химическая реакция. Энергетические диаграммы экзотермической и эндотермической реакций общего вида $A + B = C + D$ представлены на рис.2.



$$\text{a) } \vec{E}_a - \bar{E}_a = \Delta H_{x.p} < 0$$

$$\text{б) } \vec{E}_a - \bar{E}_a = \Delta H_{x.p} > 0$$

Рис.2 Энергетические диаграммы а) экзотермической и б) эндотермической реакций общего вида $A + B = C + D$;
 \vec{E}_a - энергия активации прямой реакции, \bar{E}_a - энергия активации обратной реакции; ПС - переходное состояние

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Катализаторами называют вещества, способные ускорять химическую реакцию, при этом сами катализаторы в химической реакции не расходуются. Установлено, что катализаторы изменяют механизм химической реакции. При этом возникают другие, новые, переходные состояния, характеризующиеся меньшей высотой энергетического барьера. Таким образом, под действием катализатора снижается

энергия активации процесса (рис.3). Вступая в различного рода взаимодействия с промежуточными частицами, катализаторы по окончании реакции остаются в неизменном количестве. Катализаторы оказывают действие только на термодинамически разрешенные реакции. Катализатор не может вызвать реакцию, так как не влияет на ее движущие силы. Катализатор не влияет на константу химического равновесия, т.к. в равной степени уменьшает энергию активации и прямой, и обратной реакций.

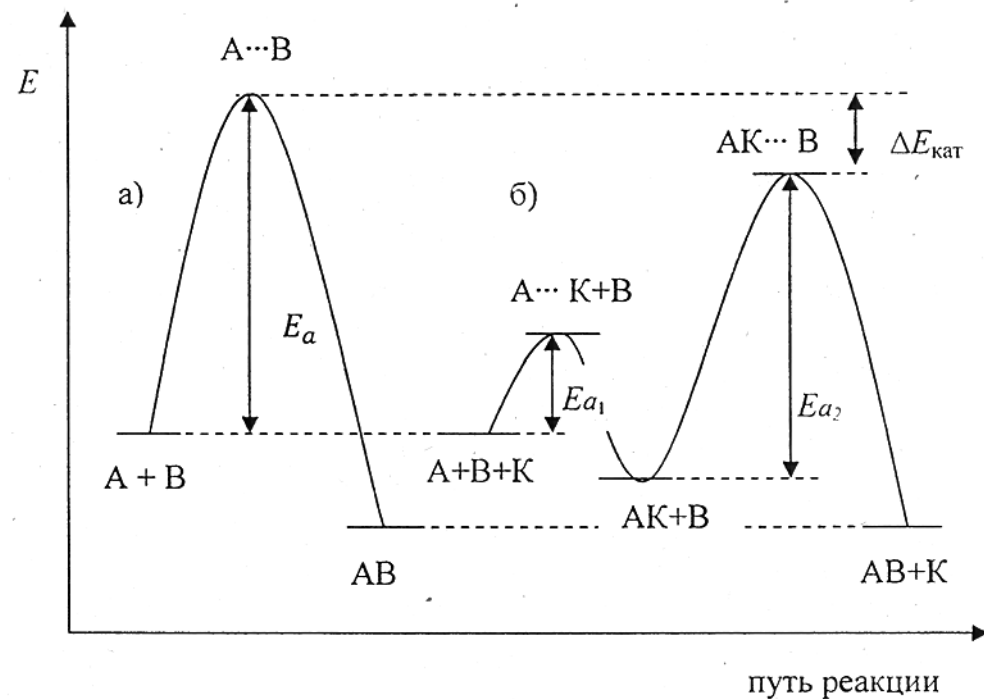


Рис.3. Энергетическая диаграмма хода реакции $A + B = AB$ а) без катализатора и б) в присутствии катализатора. E_a - энергия активации некаталитической реакции; E_{a_1} и E_{a_2} - энергия активации каталитической реакции; АК - промежуточное реакционноспособное соединение катализатора с одним из реагентов; $A...K$, $AK...B$ - активированные комплексы каталитической реакции; $A...B$ - активированный комплекс некаталитической реакции; $\Delta E_{кат}$ - снижение энергии активации под влиянием катализатора

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. В первом случае катализатор находится в одной фазе с реагентами, а во втором - катализатором является твердое вещество, на поверхности которого идет химическая реакция между реагентами.

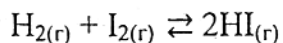
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химические реакции принято подразделять на обратимые и необратимые. Необратимые химические реакции протекают до полного расходования хотя бы одного из исходных веществ, т.е. продукты реакции или совсем не вступают во взаимодействие друг с другом, или образуют вещества, отличные от исходных. Таких реакций очень мало. Например:



В растворах электролитов практически необратимыми считаются реакции, идущие с образованием осадков, газов и слабых электролитов (вода, комплексные соединения).

Большинство химических реакций являются обратимыми, т.е. они идут как в прямом, так и в обратном направлении. Это становится возможным, когда энергии активации прямого и обратного процессов отличаются друг от друга незначительно, а продукты реакции способны превращаться в исходные вещества. Например, реакция синтеза HI является типично обратимой реакцией:



Закон действующих масс (выражение скорости реакции) для прямого и обратного процессов соответственно будет иметь вид

$$\vec{V} = \vec{k} [\text{H}_2] [\text{I}_2]; \quad \bar{V} = \bar{k} [\text{HI}]^2$$

В какой-то момент времени наступает состояние, когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными $\vec{V} = \bar{V}$ (рис.4).

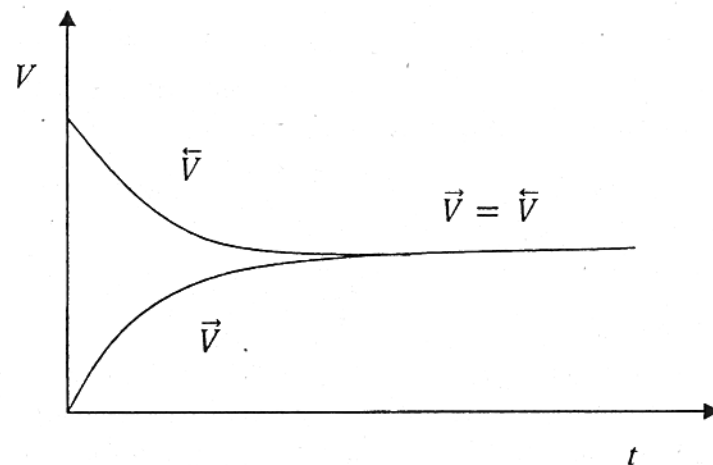


Рис.4. Изменение скоростей прямой (\vec{V}) и обратной (\bar{V}) реакций с течением времени t

Это состояние называется химическим равновесием. Оно носит динамический (подвижный) характер и может сдвигаться в ту или другую сторону в зависимости от изменения внешних условий. Начиная с момента равновесия, при неизменных внешних условиях концентрации исходных веществ и продуктов реакции не изменяются с течением времени. Концентрации реагентов, отвечающие состоянию равновесия, называются **равновесными**. Для определения равновесной концентрации реагента необходимо из его начальной концентрации вычесть количество вещества, прореагировавшего к моменту наступления равновесного состояния: $C_{\text{равн}} = C_{\text{исх}} - C_{\text{прореагир}}$. Количество реагентов, вступивших в реакцию и образовавшихся из них к моменту равновесия продуктов, пропорциональны стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Состояние равновесия при неизменных внешних условиях может существовать сколь угодно долго. В состоянии равновесия

$$\vec{k} [\text{H}_2] [\text{I}_2] = \bar{k} [\text{HI}]^2, \text{ откуда } \vec{k} / \bar{k} [= [\text{HI}]^2 / [\text{H}_2] [\text{I}_2].$$

При постоянной температуре константы скоростей прямого и обратного процесса являются величинами постоянными.

Отношение двух констант является также величиной постоянной $K = \bar{k} / \bar{k}$ и носит название **константа химического равновесия**. Она может быть выражена

либо через концентрации реагентов $K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$, либо через их парциальные давления $K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} P_{I_2}}$, если реакция протекает с участием газов.

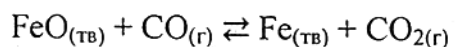
В общем случае для реакции $aA + bB + \dots \rightleftharpoons cC + dD + \dots$ константа химического равновесия равна отношению произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

Константа химического равновесия не зависит от пути протекания процесса и определяет глубину его протекания к моменту достижения равновесного состояния. Чем больше эта величина, тем больше степень превращения реагентов в продукты.

Константа химического равновесия, так же, как и константы скоростей реакций, является функциями только температуры и природы реагирующих веществ и не зависит от их концентрации.

Для гетерогенных процессов концентрация твердых веществ в выражение скорости реакции и константы химического равновесия не включается, так как реакция протекает на поверхности твердой фазы, концентрация которой остается во времени постоянной. Например, для реакции:



выражение константы равновесия будет иметь вид:

$$K_c = \frac{[CO_2]}{[CO]}, \quad K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$$

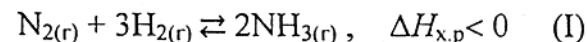
K_p и K_c связаны соотношением $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$, где $\Delta n = \sum n_{\text{прод}} - \sum n_{\text{исх. веществ}}$ — изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции. Для данной реакции $K_p = K_c$, так как Δn газообразных веществ равно нулю.

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ НА СОСТОЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

После изменения внешних условий состояние химического равновесия нарушается, так как скорости прямой и обратной реакций в разной степени зависят от этих изменений. Происходит сдвиг равновесия в сторону прямой (вправо) или обратной (влево) реакции, после чего в системе установится новое состояние равновесия, при котором равновесные концентрации реагентов будут отличны от предыдущих.

В качественной форме направление смещения равновесия, можно определить, пользуясь принципом **Ле Шателье**: «Если на систему (реакцию), находящуюся в состоянии равновесия, оказать какое-либо внешнее воздействие, то равновесие сместится в том направлении, при котором это воздействие уменьшается». Иными словами равновесная система стремится сохранить старое состояние равновесия и противодействует внешнему воздействию.

К наиболее очевидным факторам, способным повлиять на состояние химического равновесия, относятся температура и концентрация реагентов. Для реакций, протекающих с участием газов при постоянной температуре, дополнительным фактором является давление, т.к. его изменение приводит к изменению объема и, следовательно, к изменению концентрации газовых реагентов, причем в разной степени для исходных веществ и продуктов реакции. Рассмотрим влияние этих факторов на смещение равновесия в системе:



1. Влияние давления

При повышении давления равновесие в системе смещается в сторону меньшего количества молей газообразных веществ. В данной системе произойдет смещение равновесия вправо, т.е. в сторону прямой реакции.

И наоборот, при уменьшении давления равновесие в системе смещается в сторону большего количества молей газообразных веществ. В данной системе произойдет смещение равновесия влево, т.е. в сторону обратной реакции.

При изменении давления в системе не произойдет смещения равновесия, если количество молей газообразных веществ в ходе реакции не изменяется.

2. Влияние концентрации реагентов

Изменение концентрации одного или нескольких реагентов в равновесной смеси приведет к смещению равновесия, причем увеличение концентрации исходных веществ сдвигает равновесие вправо, что увеличивает выход продуктов. К такому же эффекту приводит отвод продуктов из равновесной смеси (например, сжижение аммиака и откачка его из реактора). Увеличение концентрации продуктов реакции или уменьшение концентрации исходных веществ вызывает смещение равновесия влево, т.е. в сторону исходных веществ.

3. Влияние температуры

По отношению к обратимым химическим процессам повышение температуры вызывает сдвиг равновесия в сторону реакции, протекающей с поглощением тепла (эндотермической реакции), понижение температуры – в сторону реакции, протекающей с выделением тепла (экзотермической реакции).

Константа равновесия реакции связана со стандартным изменением свободной энергии Гиббса соотношением

$$\Delta G_{x.p}^0 = -RT \ln K_p, \text{ а } \Delta G_{x.p}^0 = \Delta H_{x.p}^0 - T \Delta S_{x.p}^0. \text{ Тогда}$$
$$\ln K_p = \frac{T \Delta S_{x.p}^0 - \Delta H_{x.p}^0}{RT}, \quad \ln K_p = \frac{\Delta S_{x.p}^0}{R} - \frac{\Delta H_{x.p}^0}{RT}.$$

Для реакции (I), протекающей с выделением тепла ($\Delta H_{x.p} < 0$), увеличение температуры приведет к уменьшению K_p . Это значит, что количество продуктов реакции уменьшится, а количество исходных веществ увеличится, т.е. равновесие сместится влево, так как обратная реакция протекает с поглощением тепла. И наоборот, для реакции, протекающей с поглощением тепла ($\Delta H_{x.p} > 0$), при увеличении температуры K_p увеличится, т.е. равновесие сместится вправо (в сторону эндотермической реакции).

Таким образом, при увеличении температуры константа равновесия эндотермической реакции ($\Delta H_{x.p} > 0$) увеличивается, а экзотермической реакции ($\Delta H_{x.p} < 0$) – уменьшается.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1

Как изменится скорость прямой реакции ($T = \text{const}$) $2\text{SO}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(r)}$ при увеличении общего давления в реакционном сосуде в три раза?

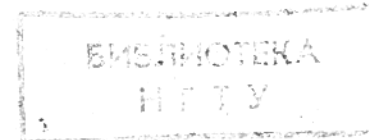
Решение. Из уравнения Клапейрона–Менделеева следует, что $p = n/VRT = CRT$, где C – концентрация в моль/л. Согласно закону действующих масс скорость прямой реакции до повышения давления $\vec{V} = \vec{k}[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]$. После повышения давления в 3 раза концентрация всех газовых компонентов возрастет также в 3 раза, при этом константа скорости реакции останется неизменной, так как она не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Уравнение скорости прямой реакции будет иметь следующий вид: $\vec{V}_1 = \vec{k}[3\text{SO}_2]^2[3\text{O}_2] = 27\vec{k}[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]$.

Таким образом, скорость прямой реакции возрастет в 27 раз.

Задача 2

Для реакции $2\text{NO}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$ константа скорости прямой реакции при 600К равна 83,9 л/моль·с, а при 645К она составляет 407 л/моль·с. Рассчитать энергию активации этого процесса.



Решение. Константа скорости реакции связана с энергией активации уравнением Аррениуса

$$k = A_0 e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

в котором предэкспоненциальный множитель A_0 и энергия активации E_a считаются независимыми от температуры. Перейдя к десятичным логарифмам и прологарифмировав уравнение, получим $\lg k = \frac{E_a}{2,303R T} + \lg A_0$. Запишем это уравнение для двух температур:

$$\lg k_1 = \frac{E_a}{2,303R T_1} + \lg A_0; \quad \lg k_2 = \frac{E_a}{2,303R T_2} + \lg A_0.$$

Вычитая из второго уравнения первое и решая относительно энергии активации, получим $E_a = \frac{2,303RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} \lg \frac{k_2}{k_1}$.

Подставляя численные значения величин в это уравнение, получим $E_a = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 645 \cdot 600}{(645 - 600)} \lg \frac{407}{83,9} = 113,2 \text{ кДж/моль}$.

Задача 3

При 500°C равновесие реакции $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ установилось при следующих концентрациях (моль/л) реагентов: $[\text{N}_2] = 1,8$; $[\text{H}_2] = 7,4$; $[\text{NH}_3] = 0,4$. Определить: а) исходные концентрации азота и водорода; б) давление в реакционном сосуде в начальный момент и в момент наступления равновесия.

Решение. Обозначим исходные концентрации веществ как $[\text{N}_2]_{\text{исх}}$, $[\text{H}_2]_{\text{исх}}$, количество исходных веществ, прореагировавших к моменту наступления равновесия, как $[\text{N}_2]_{\text{изр}}$, $[\text{H}_2]_{\text{изр}}$, а равновесные концентрации как $[\text{N}_2]_{\text{равн}}$, $[\text{H}_2]_{\text{равн}}$, $[\text{NH}_3]_{\text{равн}}$. В начальный момент времени в реакционной смеси присутствуют только азот и водород в начальных концентрациях. В процессе реакции их концентрации убывают, а концентрация аммиака увеличивается. После установления равновесия (когда скорости прямой и обратной реакций равны) в равновесной смеси присутствуют не успевшие прореагировать азот и водород и успевший

образоваться аммиак, таким образом равновесные концентрации исходных веществ будут равны разности между их исходными концентрациями и тем количеством, которое прореагировало к моменту равновесия

$$[\text{N}_2]_{\text{равн}} = [\text{N}_2]_{\text{исх}} - [\text{N}_2]_{\text{изр}}; \quad [\text{H}_2]_{\text{равн}} = [\text{H}_2]_{\text{исх}} - [\text{H}_2]_{\text{изр}}.$$

Равновесные концентрации всех веществ даны в условии задачи, остается определить количества азота и водорода прореагировавших к моменту равновесия. Из уравнения реакции следует, что на каждые 2 моля образовавшегося аммиака затрачивается 1 моль азота и три моля водорода. По условию задачи к моменту равновесия успело образоваться 0,4 моля аммиака. Для этого потребовалось:

из 3 молей H_2 образуется 2 моля NH_3 , а

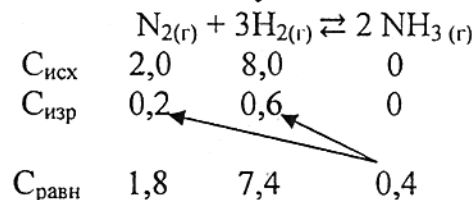
из X молей H_2 образуется 0,4 моля NH_3 ,

$$\text{откуда } X = \frac{3 \cdot 0,4}{2} = 0,6 \text{ моля} = [\text{H}_2]_{\text{изр}}.$$

Аналогично находим, что к моменту равновесия израсходовалось $[\text{N}_2]_{\text{изр}} = \frac{1 \cdot 0,4}{2} = 0,2 \text{ моля}$.

Рассчитаем исходные концентрации веществ $[\text{N}_2]_{\text{исх}} = [\text{N}_2]_{\text{равн}} + [\text{N}_2]_{\text{изр}} = 1,8 + 0,2 = 2,0 \text{ моль/л}$; $[\text{H}_2]_{\text{исх}} = [\text{H}_2]_{\text{равн}} + [\text{H}_2]_{\text{изр}} = 7,4 + 0,6 = 8,0 \text{ моль/л}$.

Для решения этой задачи удобно составить схему:



С помощью этой схемы можно сделать любые расчеты, учитывая условия задачи;

б) согласно условию, $T = 500 + 273 = 773\text{K}$, $V = 1\text{л}$. Исходное число молей реагентов $n_{\text{нач}} = n_{\text{нач}}\text{N}_2 + n_{\text{нач}}\text{H}_2 = 2 + 8 = 10$ молей. В состоянии равновесия число молей газов будет равно $n_{\text{равн}} = n_{\text{равн}}\text{H}_2 + n_{\text{равн}}\text{N}_2 + n_{\text{равн}}\text{NH}_3 = 7,4 + 1,8 + 0,4 = 9,6 \text{ моль}$.

Подставляя полученные значения в уравнение ($P = CRT$), рассчитаем давление газовой смеси в начальный момент и в момент равновесия ($R=8,31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}=0,082 \text{ л}\cdot\text{атм/моль}\cdot\text{град}$).

$$P_{\text{нач}} = 10 \cdot 0,082 \cdot 773 = 633,86 \text{ атм};$$

$$P_{\text{равн}} = 9,6 \cdot 0,082 \cdot 773 = 608,5 \text{ атм}.$$

Очевидно, что давление к моменту равновесия уменьшилось, так как реакция идет с убылью числа молей газов.

Задача 4

При 25°C для реакции 1) $\text{SO}_{2(\text{r})} + 1/2\text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{SO}_{3(\text{r})}$ $K_{p_1} = 1,7 \cdot 10^{12}$. Рассчитать K_p и K_c при этой температуре для реакции 2) $2\text{SO}_{3(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$.

Решение. Согласно закону действующих масс для реакции 1) выражение константы химического равновесия будет иметь вид

$$K_{p_1} = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}, \text{ а для реакции 2) } K_{p_2} = \frac{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_3}^2}.$$

Нетрудно установить, что между K_{p_1} и K_{p_2} существует связь в виде

$$K_{p_2} = \left(\frac{1}{K_{p_1}} \right)^2. \text{ Подставляя численные значения, получим:}$$

$$K_{p_2} = \frac{1}{1,7 \cdot 10^{12}} = 0,345 \cdot 10^{-24}.$$

Известно, что а) $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$, где $\Delta n = \sum n_{\text{прод.}} - \sum n_{\text{исх. веществ}}$ — изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции.

Для реакции 2) $\Delta n = (2+1) - 2 = 1$ моль. Подставляя в уравнение

а) $T = 298\text{K}$, $R = 0,082 \text{ л}\cdot\text{атм/моль}\cdot\text{К}$, получим

$$K_c = \frac{345 \cdot 10^{-24}}{0,082 \cdot 298} = 1,4 \cdot 10^{-26}.$$

Задача 5

Для реакции $\text{CO}_{(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(\text{r})}$ вычислить константу равновесия K_p , используя табличные значения термодинамических функций при стандартных условиях. По значению величины K_p ответить на вопрос: исходные вещества или продукты реакции преобладают в равновесной смеси?

Решение. Константа равновесия реакции связана со стандартным изменением свободной энергии Гиббса соотношением $\Delta G^0_{\text{x.p}} = -2,303RT \lg K_p$ (1). В свою очередь, $\Delta G^0_{\text{x.p}}$ (химической реакции) можно рассчитать по изменению стандартных величин энтальпии и энтропии в ходе этой реакции $\Delta G^0_{\text{x.p}} = \Delta H^0_{\text{x.p}} - T\Delta S^0_{\text{x.p}} \cdot 10^{-3}$ (2). Значения $\Delta H^0_{\text{x.p}}$ и $\Delta S^0_{\text{x.p}}$ вычисляются по первому следствию из закона Гесса, используя табличные значения стандартных энтальпий образования и энтропий веществ $\Delta H^0_{\text{x.p}} = \sum (\Delta H^0_{298})_{\text{кон}} - \sum (\Delta H^0_{298})_{\text{исх}}$ и $\Delta S^0_{\text{x.p}} = \sum (S^0_{298})_{\text{кон}} - \sum (S^0_{298})_{\text{исх}}$. Значения ΔH^0_{298} и S^0_{298} веществ, участвующих в реакции, приведены в таблице.

Вещество	ΔH^0_{298} , кДж/моль	S^0_{298} , Дж/моль·К
$\text{CO}_{(\text{r})}$	-110,6	197,7
$\text{Cl}_{2(\text{r})}$	0	222,9
$\text{COCl}_{2(\text{r})}$	-220,3	283,9

$$\Delta H^0_{\text{x.p}} = \Delta H^0_{298}(\text{COCl}_2) - \Delta H^0_{298}(\text{Cl}_2) - \Delta H^0_{298}(\text{CO}) =$$

$$= -220,3 - 0 - (-110,6) = -109,7 \text{ кДж}$$

$$\Delta S^0_{\text{x.p}} = S^0_{298}(\text{COCl}_2) - S^0_{298}(\text{Cl}_2) - S^0_{298}(\text{CO}) =$$

$$= 283,9 - 222,9 - 197,7 = -136,7 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta G^0_{\text{x.p}} = -109,7 - 298 \cdot (-136,7) \cdot 10^{-3} = -69,3 \text{ кДж}$$

Из уравнения (1) следует

$$\lg K_p = - \frac{\Delta G^0_{\text{x.p}}}{2,303 \cdot RT} = - \frac{-69,3 \cdot 10^3}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298} = 12,13 \quad K_p = 10^{12,13}, \text{ так}$$

как $K_p \gg 1$, то при $T = 298\text{K}$ в равновесной смеси будут преобладать продукты реакции.

Задача 6

При некоторой температуре константа равновесия реакции $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(\text{r})}$ равна 50. Рассчитать равновесные концентрации веществ, если исходные концентрации водорода и йода были соответственно 0,6 и 0,8 моль/л.

Решение. Предположим, что к моменту равновесия прореагировало x молей водорода и, значит, x молей йода.

Тогда их равновесные концентрации будут $C_{\text{H}_2(\text{равн})} = 0,6 - x$ моль/л, $C_{\text{Y}_2(\text{равн})} = 0,8 - x$ моль/л, а равновесная концентрация йодистого водорода составит $C_{\text{HI}(\text{равн})} = 2x$ моль/л. Выражение константы равновесия для этой реакции будет $K_c = \frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{Y}_2}}$.

Подставляя в него соответствующие выражения, получим

$$50 = \frac{(2x)^2}{(0,6-x) \cdot (0,8-x)}, \text{ откуда } x^2 - 1,52x + 0,52 = 0,$$

$$x_{1,2} = 0,76 \pm 0,24, x_1 = 1, x_2 = 0,52.$$

Первое значение не подходит по смыслу, так как уменьшение концентрации не может быть больше, чем исходные концентрации водорода и йода. Поэтому искомое значение x составляет 0,52 моль/л. Следовательно, равновесные концентрации веществ будут равны: $C_{\text{H}_2(\text{равн})} = 0,6 - 0,52 = 0,08$ моль/л, $C_{\text{Y}_2(\text{равн})} = 0,8 - 0,52 = 0,28$ моль/л, $C_{\text{HI}(\text{равн})} = 2 \cdot 0,52 = 1,04$ моль/л.

Задача 7

Для реакции $\text{CaCO}_3(\text{тв}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$ при 600°C и 700°C равновесные парциальные давления CO_2 соответственно равны 0,0024 атм и 0,029 атм. Определить: 1) константы равновесия K_p для данных температур; 2) тепловой эффект реакции при $P = \text{const}$, считая его постоянным для интервала температур $600-700^\circ\text{C}$.

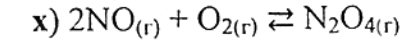
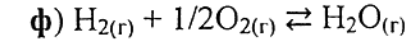
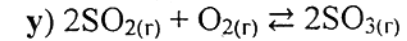
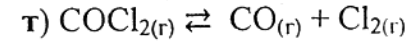
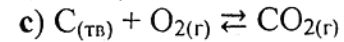
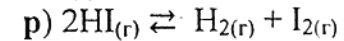
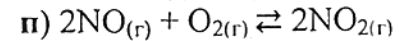
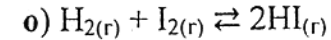
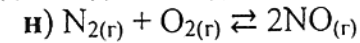
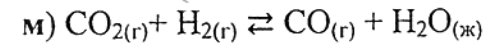
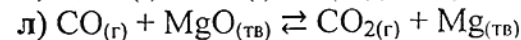
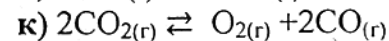
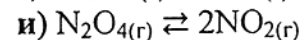
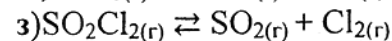
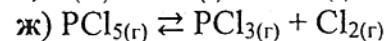
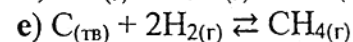
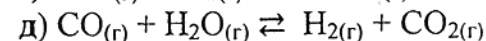
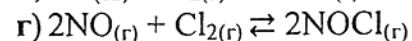
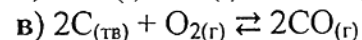
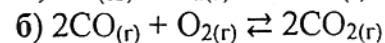
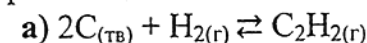
Решение. 1) реакция термического разложения карбоната кальция является гетерогенным процессом. Выражение константы равновесия будет $K_p = P_{\text{CO}_2}$. Следовательно, при указанных температурах константы равновесия будут иметь следующие значения: $K_{p_1} = 0,0024$ и $K_{p_2} = 0,029$.

2) Тепловой эффект при $P, T = \text{const}$ равен изменению энтальпии химической реакции $\Delta H_{\text{х.р.}}^0$. Для расчета $\Delta H_{\text{х.р.}}^0$ можно воспользоваться следующим уравнением:

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = \frac{2,303RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} \lg \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 873 \cdot 973}{973 - 873} \lg \frac{0,029}{0,0024} = 176,65 \text{ кДж.}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Во сколько раз изменится скорость прямой реакции (реакцию считать элементарной) при изменении давления в n раз?



2. Во сколько раз надо увеличить давление в сосуде, чтобы скорость реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} = 2\text{HI}_{(\text{г})}$ возросла в 100 раз?

3. Реакция идет по уравнению $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(\text{г})}$. Начальные концентрации реагирующих веществ были $[\text{NO}] = 0,8$ моль/л; $[\text{O}_2] = 0,6$ моль/л. Как изменится скорость реакции, если концентрацию кислорода увеличить до 0,9 моль/л, а концентрацию оксида азота до 1,2 моль/л ($T = \text{const}$)?

4. Скорость реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(\text{г})}$ при $[\text{H}_2] = 0,5$ моль/л и $[\text{I}_2] = 0,3$ моль/л равна 0,018 моль/л·мин. Рассчитать константу скорости прямой реакции.

5. Скорость реакции $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(\text{г})}$ при $[\text{NO}] = 0,3$ моль/л; $[\text{O}_2] = 0,15$ моль/л равна $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л·с. Рассчитать константу скорости.

6. Константа скорости реакции образования HI из простых веществ при 781K равна 0,16. Чему равна скорость реакции в начальный момент времени, когда:

а) $[I_2] = 0,05$ моль/л; $[H_2] = 0,09$ моль/л; $[HI] = 0$ моль/л,
б) когда успело образоваться $0,04$ моль/л HI.

7. Константа скорости реакции $2NO_{(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons N_2O_{4(г)}$ при некоторой температуре равна $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ л}^2/\text{мол}^2 \cdot \text{с}$. Рассчитать скорость реакции:

а) при $[NO] = 0,8$ моль/л, $[O_2] = 0,6$ моль/л; $[N_2O_4] = 0$ моль/л
б) через некоторый промежуток времени, за который прореагировало $0,2$ моль/л кислорода.

8. Разложение N_2O на поверхности золота при высоких температурах протекает по уравнению $2N_2O_{(г)} \rightleftharpoons 2N_{2(г)} + O_{2(г)}$. Константа скорости данной реакции равна $5 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ при 1173K . Начальная концентрация $[N_2O] = 3,2$ моль/л. Определите скорость реакции при заданной температуре в начальный момент времени и в тот момент, когда разложится 25% N_2O .

9. Во сколько раз изменится скорость реакции при повышении температуры с 20 до 100°C , если $\gamma = 2$?

10. Скорость некоторой реакции при охлаждении с 60 до 30°C уменьшилась в 8 раз. Рассчитать γ .

11. Рассчитать температурный коэффициент реакции, если ее скорость при 120°C составляла $5,88 \cdot 10^{-4}$ моль/л·мин, а при 170°C она была равна $6,70 \cdot 10^{-2}$ моль/л·мин.

12. При увеличении температуры на 60° скорость реакции возросла в 150 раз. Рассчитать температурный коэффициент.

13. При температуре 20°C в результате некоторой реакции через 1 час накопилось определенное количество продукта. При какой температуре следует вести процесс, чтобы то же количество продукта накопилось за 10 минут? $\gamma = 2,4$.

14. На сколько градусов нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 90 раз? Температурный коэффициент равен $2,7$.

15. Во сколько раз увеличится скорость растворения железа в 5% -ной HCl при повышении температуры на 32° , если температурный коэффициент скорости растворения равен $2,8$?

16. Определите температурный коэффициент скорости реакции, если при понижении температуры на 45° реакция замедлилась в 25 раз.

17. Какой должна быть энергия активации, чтобы скорость реакции увеличилась в 3 раза при возрастании температуры от 300 до 310K ?

18. Энергия активации процесса термического разложения йодистого водорода равна 198 кДж/моль. Какая доля молекул обладает достаточной энергией, чтобы вступить в эту реакцию при температуре 500K ?

19. Определить энергию активации реакции $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$, если константа скорости при 21°C равна $4,42 \cdot 10^{-4}$, а при $41^\circ\text{C} = 7,35 \cdot 10^{-3}$.

20. Для реакции $COCl_{2(г)} \rightleftharpoons CO_{(г)} + Cl_{2(г)}$ константы скорости при 665K и 745K соответственно равны $0,53 \cdot 10^{-2}$ и $76,6 \cdot 10^{-2}$. Вычислить энергию активации.

21. Константа скорости реакции $H_{2(г)} + I_{2(г)} \rightleftharpoons 2HI_{(г)}$ при 781K равна $0,16$. Энергия активации процесса равна $166,3$ кДж/моль. Рассчитать константу скорости этой реакции при 900K . Предэкспоненциальный множитель считать независимым от температуры.

22. Для реакции $SO_{2(г)} + 1/2 O_{2(г)} \rightleftharpoons SO_{3(г)}$ энергия активации равна $249,9$ кДж/моль. В присутствии платинового катализатора энергия активации снижается до $62,4$ кДж/моль. Во сколько раз изменится скорость реакции в присутствии катализатора при температуре 400°C . Предэкспоненциальный множитель считать независимым от температуры.

23. Энергия активации прямого процесса $H_{2(г)} + I_{2(г)} \rightleftharpoons 2HI_{(г)}$ равна $166,3$ кДж/моль, а для обратной реакции $E_a = 182,9$ кДж/моль. Рассчитать ΔH^0 химической реакции.

24. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если при температуре 500K ее энергия активации, за счет введения в реакционную среду катализатора, уменьшится на а) 4 кДж/моль; б) 8 кДж/моль; в) 12 кДж/моль; г) 16 кДж/моль; д) 20 кДж/моль; е) 30 кДж/моль; ж) 35 кДж/моль; з) 40 кДж/моль; и) 45 кДж/моль.

25. Для следующих обратимых процессов:

- а) $N_{2(r)} + 3H_{2(r)} \rightleftharpoons 2NH_{3(r)}$
 б) $H_{2(r)} + Cl_{2(r)} \rightleftharpoons 2HCl_{(r)}$
 в) $N_2O_{4(r)} \rightleftharpoons 2NO_{2(r)}$
 г) $CO_{(r)} + H_2O_{(r)} \rightleftharpoons H_{2(r)} + CO_{2(r)}$
 д) $CH_{4(r)} + 2O_{2(r)} \rightleftharpoons CO_{2(r)} + 2H_2O_{(r)}$
 е) $C_{(тв)} + O_{2(r)} \rightleftharpoons CO_{2(r)}$
 ж) $CO_{(r)} + NO_{2(r)} \rightleftharpoons CO_{2(r)} + NO_{(r)}$
 з) $FeO_{(тв)} + CO_{(r)} \rightleftharpoons Fe_{(тв)} + CO_{2(r)}$
 и) $2NO_{(r)} + Cl_{2(r)} \rightleftharpoons 2NOCl_{(r)}$
 к) $COCl_{2(r)} \rightleftharpoons CO_{(r)} + Cl_{2(r)}$
 л) $4HCl_{(r)} + O_{2(r)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(r)} + 2Cl_{2(r)}$
 м) $2C_{(тв)} + O_{2(r)} \rightleftharpoons 2CO_{(r)}$
 н) $3CO_{(r)} + 2H_2O_{(r)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(r)} + 2CO_{2(r)}$
 о) $SO_{2(r)} \rightleftharpoons S_{(ромб)} + O_{2(r)}$
 п) $CO_{(r)} + Cl_{2(r)} \rightleftharpoons COCl_{2(r)}$
 р) $CO_{(r)} + 3H_{2(r)} \rightleftharpoons H_2O_{(r)} + CH_{4(r)}$
 с) $Fe_2O_{3(тв)} + 3H_{2(r)} \rightleftharpoons 2Fe_{(тв)} + 3H_2O_{(r)}$
 т) $2C_{(тв)} + H_{2(r)} \rightleftharpoons C_2H_{2(r)}$

1) записать математические выражения констант равновесия K_c и K_p ;

2) вычислить соотношение между K_c и K_p при $25^\circ C$;

3) используя таблицы термодинамических величин, найти значение K_p .

26. Для реакции $N_2O_{4(r)} \rightleftharpoons 2NO_{2(r)}$ $K_p = 0,141$ при $25^\circ C$ и $K_p = 1,34$ при $60^\circ C$. На основании этих данных определить знак ΔH реакции ($\Delta H > 0$ или $\Delta H < 0$).

27. Для реакции $SO_{2(r)} + 1/2O_{2(r)} \rightleftharpoons SO_{3(r)}$ $K_p = 2,043 \cdot 10^{-2}$ при $900^\circ C$ и $K_p = 1,062 \cdot 10^{-2}$ при $950^\circ C$. На основании этих данных определить знак ΔH реакции. ($\Delta H > 0$ или $\Delta H < 0$).

28. По данным значениям констант равновесия найти значения ΔG^0 химических реакций.

№	Процесс	T, K	K_p
1	$C_{(тв)} + O_{2(r)} \rightleftharpoons CO_{2(r)}$	1300	$4,17 \cdot 10^{15}$
2	$N_2O_{4(r)} \rightleftharpoons 2NO_{2(r)}$	298	0.141
3	$N_{2(r)} + 3H_{2(r)} \rightleftharpoons 2NH_{3(r)}$	298	$6.3 \cdot 10^5$
4	$SO_{2(r)} + 1/2O_{2(r)} \rightleftharpoons SO_{3(r)}$	298	$1.7 \cdot 10^{12}$
5	$H_{2(r)} + D_{2(r)} \rightleftharpoons 2HD_{(r)}$	670	3,78
6	$2CO_{2(r)} \rightleftharpoons O_{2(r)} + 2CO_{(r)}$	1393	$1,4 \cdot 10^{-12}$
7	$CH_{4(r)} + 2H_2S_{(r)} \rightleftharpoons CS_{2(r)} + 4H_{2(r)}$	298	$2,05 \cdot 10^9$
8	$CO_{2(r)} + H_{2(r)} \rightleftharpoons CO_{(r)} + H_2O_{(r)}$	1023	0,77
9	$2HI_{(r)} \rightleftharpoons H_{2(r)} + I_{2(r)}$	698	$1,83 \cdot 10^{-2}$
10	$4HCl_{(r)} + O_{2(r)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(r)} + 2Cl_{2(r)}$	703	40,33
11	$H_2O_{(r)} \rightleftharpoons H_{2(r)} + 1/2O_{2(r)}$	1600	$6,53 \cdot 10^{-6}$
12	$C_2H_{6(r)} \rightleftharpoons C_2H_{4(r)} + H_{2(r)}$	900	$5,02 \cdot 10^{-2}$

29. Для реакции $N_{2(r)} + O_{2(r)} \rightleftharpoons 2NO_{(r)}$ $K_p = 4,08 \cdot 10^{-4}$ при $2000K$ и $K_p = 3,60 \cdot 10^{-3}$ при $2500K$. На основании этих данных определить знак ΔH реакции. ($\Delta H > 0$ или $\Delta H < 0$).

30. Для реакции $H_{2(r)} \rightleftharpoons 2H_{(r)}$ $K_p = 1,52 \cdot 10^{-7}$ при $1800K$ и $K_p = 3,10 \cdot 10^{-6}$ при $2000K$. На основании этих данных определить знак ΔH реакции. ($\Delta H > 0$ или $\Delta H < 0$).

31. Константа равновесия K_p реакции $2SO_{2(r)} + O_{2(r)} \rightleftharpoons 2SO_{3(r)}$ при $950K$ равна $1,062 \cdot 10^{-2}$. Вычислите K_c для этой реакции.

32. При $873K$ константа равновесия K_c реакции $CO_{(r)} + Cl_{2(r)} \rightleftharpoons COCl_{2(r)}$ равна 12,12. Вычислите K_p реакции при этой температуре.

33. ΔG^0_{298} образования NH_3 равна $-16,64$ кДж/моль. Вычислите K_p реакции $N_{2(r)} + 3H_{2(r)} \rightleftharpoons 2NH_{3(r)}$ для данной температуры.

34. Реакция хлорирования монооксида углерода протекает

по схеме $\text{CO}_{(r)} + \text{Cl}_{2(r)} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(r)}$. Исходные концентрации CO и Cl_2 были, соответственно, 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислить концентрации всех веществ в момент времени, когда концентрация хлора стала 0,1 моль/л.

35. Концентрации веществ в реакции $\text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(r)} + \text{CO}_{2(r)}$ составляли: $[\text{CO}] = 0,2$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}] = 0,4$ моль/л, $[\text{CO}_2] = 0,3$ моль/л, $[\text{H}_2] = 0,1$ моль/л. Вычислить концентрации всех веществ в момент, когда прореагировало 40% CO .

36. Исходные концентрации монооксида азота и хлора в системе $2\text{NO}_{(r)} + \text{Cl}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{NOCl}_{(r)}$ составляют соответственно 0,4 моль/л и 0,3 моль/л. Вычислить K_c , если при этой температуре к моменту равновесия прореагировало 20% NO . Рассчитать, как при этом изменится давление в реакционном сосуде?

37. Рассчитать константу равновесия K_c реакции $\text{N}_2\text{O}_{4(r)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(r)}$, если исходная концентрация N_2O_4 равна 0,02 моль/л и к моменту равновесия прореагировало 60% этого количества.

38. Иодистый водород при нагревании диссоциирует по уравнению $2\text{HI}_{(r)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(r)} + \text{I}_{2(r)}$. При некоторой температуре $K_c = 1,64$. Рассчитать количество HI (в процентах), подвергшееся диссоциации при данной температуре, если его исходная концентрация составляла 4 моль/л.

39. Константа равновесия реакции $\text{H}_{2(r)} + \text{I}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(r)}$ при некоторой температуре равна 50. Сколько молей йодистого водорода получится, если нагреть до этой температуры в замкнутом сосуде объемом 1л 0,5 молей водорода и 1 моль иода?

40. При температуре 494°C в системе $2\text{NO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(r)}$ в момент равновесия концентрация кислорода стала 0,1 моль/л, а концентрация двуокиси азота – 0,25 моль/л. Определить исходную концентрацию монооксида азота, если для данной температуры $K_c = 2,2$.

41. При нагревании смеси CO_2 и H_2 в закрытом сосуде

установилось равновесие $\text{CO}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$. При $T = 1123\text{K}$ $K_c = 1$. Сколько молей диоксида углерода надо взять на 1 моль водорода, чтобы 70% последнего превратилось в воду?

42. Вычислить степень диссоциации (α) молекулярного хлора на атомы $\text{Cl}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{(r)}$, если $K_c = 4,2 \cdot 10^{-4}$, а исходная концентрация молекулярного хлора составляла 0,5 моль/л.

43. При 250°C для процесса $\text{PCl}_{5(r)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(r)} + \text{Cl}_{2(r)}$ $K_c = 0,041$. Сколько молей PCl_5 при этой температуре было помещено в литровый сосуд, если в момент равновесия концентрация хлора была 0,1 моль/л.

44. Константа равновесия реакции $\text{H}_{2(r)} + \text{I}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(r)}$ при 445°C равна 50. Сколько молей H_2 надо взять на 1 моль I_2 , чтобы 90% иода превратилось в HI ?

45. Общее давление газов в системе 1 атм. Определить объемный процент содержания монооксида углерода в момент равновесия для реакции $\text{FeO}_{(тв)} + \text{CO}_{(r)} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(тв)} + \text{CO}_{2(r)}$, если при $T = 1273\text{K}$ $K_p = 0,4$.

46. Исходные концентрации азота и водорода в системе $\text{N}_{2(r)} + 3\text{H}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(r)}$ были $[\text{N}_2] = 2$ моль/л, $[\text{H}_2] = 8$ моль/л. К моменту наступления равновесия прореагировало 10% исходного количества азота. Вычислить давление газовой смеси в момент равновесия при 500°C .

47. При 63°C $K_p = 1,27$ для реакции $\text{N}_2\text{O}_{4(r)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(r)}$. Определить равновесные парциальные давления газов, если общее давление в состоянии равновесия было 1атм.

48. Как изменится давление к моменту наступления равновесия в системе $\text{N}_2\text{O}_{4(r)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(r)}$ при постоянной температуре, если исходная концентрация N_2O_4 составляла 2моль/л, и к моменту наступления состояния равновесия прореагировало 25% от первоначального его количества?

49. При каком общем давлении должна находиться равновесная система $\text{PCl}_{5(r)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(r)} + \text{Cl}_{2(r)}$, чтобы парциальное давление PCl_5 при 250°C было равно 1атм. $K_p = 1,78$.

50. Для реакции $\text{C}_{(r)} + 2\text{H}_{2(r)} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(r)}$ $K_c = 21,85$ при

1000К. Рассчитать общее давление в состоянии равновесия, когда при $T = 1000\text{К}$ в сосуде емкостью 1л образовалось 0,1 моль метана.

51. Вычислить равновесные концентрации веществ в обратимой химической реакции $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightleftharpoons \text{H}_2_{(г)} + \text{CO}_{2(г)}$, для которой $K_c = 1$ ($T=850^\circ\text{C}$), если исходные концентрации веществ составляли: $[\text{CO}] = 2$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}] = 3$ моль/л.

52. Вычислить константы равновесия (K_p) реакций: а) $\text{C}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(г)}$; б) $\text{C}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(г)}$, в которых парциальные давления CO_2 в момент равновесия составляют 0,2 атм, а общее давление газов равно 1 атм (для каждого случая отдельно).

53. В начальный момент протекания реакции $\text{N}_{2(г)} + 3\text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(г)}$ концентрации были равны: $[\text{N}_2] = 1,5$ моль/л; $[\text{H}_2] = 2,5$ моль/л; $[\text{NH}_3] = 0$ моль/л. Каковы концентрации азота и водорода при $[\text{NH}_3] = 0,5$ моль/л?

54. Концентрации веществ в реакции $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(г)} + \text{CO}_{2(г)}$ были: $[\text{CO}] = 0,05$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,06$ моль/л; $[\text{H}_2] = 0,2$ моль/л; $[\text{CO}_2] = 0,4$ моль/л. Вычислите концентрации всех участвующих в реакции веществ после того, как прореагировало 60% H_2O .

55. Реакция протекает по уравнению $4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{Cl}_{2(г)}$. Через некоторое время после начала реакции концентрации участвующих в ней веществ стали $[\text{HCl}] = 0,85$ моль/л; $[\text{O}_2] = 0,44$ моль/л; $[\text{Cl}_2] = 0,30$ моль/л. Какими были концентрации HCl и O_2 в начале реакции?

56. Константа равновесия реакции $\text{N}_{2(г)} + 3\text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(г)}$ $K_c = 0,1$ при 673К. Равновесные концентрации $[\text{H}_2] = 0,6$ моль/л; $[\text{NH}_3] = 0,18$ моль/л. Вычислить начальную и равновесную концентрации азота.

57. Равновесные концентрации участников реакции $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(г)} + \text{CO}_{2(г)}$ были: $[\text{CO}] = 0,02$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,32$ моль/л; $[\text{H}_2] = 0,08$ моль/л; $[\text{CO}_2] = 0,08$ моль/л.

Какими станут равновесные концентрации всех компонентов после сдвига равновесия, вызванного увеличением концентрации CO в 2 раза?

58. Имеется система, в которой протекает реакция $\text{Ag}_2\text{O}_{(тв)} \rightleftharpoons 2\text{Ag}_{(тв)} + 1/2\text{O}_{2(г)}$ $\Delta H^0_{298} = 32,2$ кДж. Как скажется на концентрации кислорода над поверхностью твердой фазы: а) введение дополнительного количества Ag_2O ; б) повышение температуры?

59. Для реакции $3\text{Fe}_{(тв)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_{4(тв)} + 4\text{H}_{2(г)}$ $\Delta H^0_{298} = -148,4$ кДж. Указать, как будет сказываться на концентрации водорода в равновесной смеси: а) повышение температуры; б) увеличение общего давления; в) увеличение весового количества железа; г) введение дополнительного количества водяного пара; д) как соотносятся энергии активации прямого и обратного процесса?

60. Дана обратимая реакция: $4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{Cl}_{2(г)}$ $\Delta H^0_{298} = -112,24$ кДж. Как повлияют на равновесную концентрацию хлора следующие изменения:

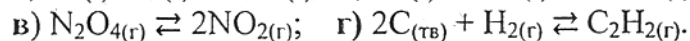
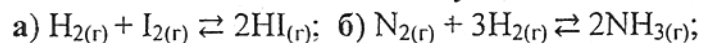
а) повышение температуры; б) увеличение общего давления; в) увеличение концентрации кислорода; г) увеличение объема реакционного сосуда; д) введение катализатора.

61. Для реакции $\text{CaCO}_{3(тв)} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(тв)} + \text{CO}_{2(г)}$ $\Delta H^0_{298} = 176,04$ кДж. Указать, как повлияют на равновесную концентрацию диоксида углерода следующие изменения: а) понижение температуры; б) увеличение весового количества карбоната кальция; г) введение катализатора; д) измельчение имеющегося количества карбоната кальция?

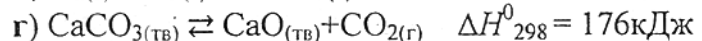
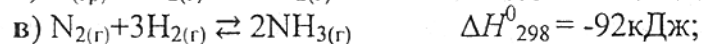
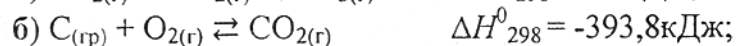
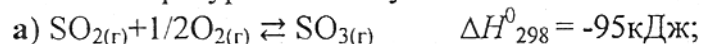
62. Для обратимой реакции $\text{SO}_{2(г)} + 1/2\text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{SO}_{3(г)}$ $\Delta H^0_{298} = -95,6$ кДж ответить на вопросы: а) что можно сказать о соотношении энергий активации прямого и обратного процессов; б) как скажется на концентрации диоксида серы введение дополнительного количества кислорода; в) изменится ли концентрация триоксида серы при увеличении общего давления ($T=\text{const}$); г) как изменится концентрация кислорода

при повышении температуры; д) в каком направлении сместится равновесие при увеличении объема реакционного сосуда; е) скажется ли на равновесной концентрации триоксида серы введение в реакционную смесь катализатора?

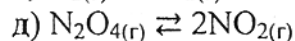
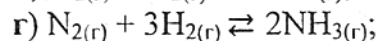
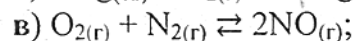
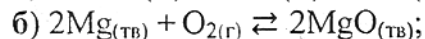
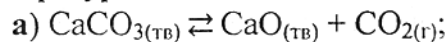
63. В каком направлении сместится равновесие при увеличении общего давления и почему?



64. В каком направлении сместится равновесие при понижении температуры и почему?

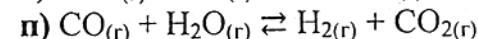
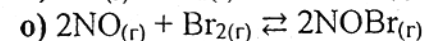
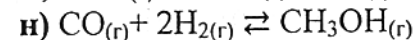
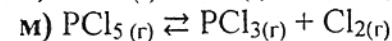
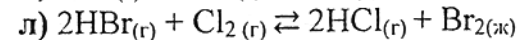
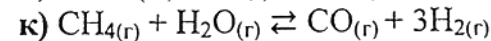
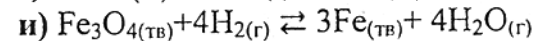
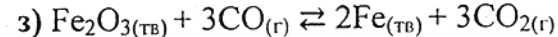
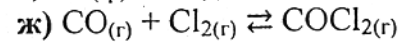
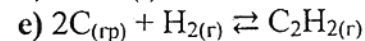
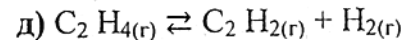
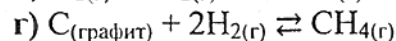
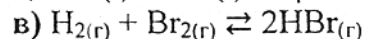
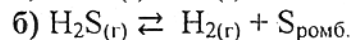
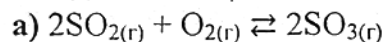


65. Для следующих реакций рассчитать $\Delta H^0_{\text{х.р}}$ и определить, в каком направлении сместится равновесие при повышении температуры?

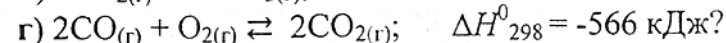
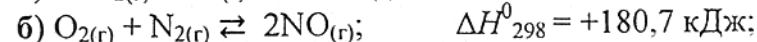
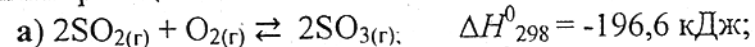


66. При каких условиях надо вести реакцию $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})}$, $\Delta H^0_{298} = -92,3 \text{ кДж}$, чтобы получить максимальный выход аммиака? Как объяснить, что на практике синтез аммиака ведут при высокой температуре (400-500°C)?

67. Используя табличные данные, рассчитать ΔH^0_{298} и с учетом знака (ΔH^0_{298})_{х.р} определить, как отразится на положении равновесия повышение температуры. В каком направлении сместится равновесие, если при $T = \text{const}$ увеличить внешнее давление?



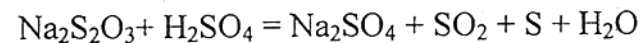
68. В каком направлении будет смещаться равновесие с повышением: а) температуры и б) давления для следующих обратимых реакций:



ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ.

Опыт 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции

В настоящем опыте исследуется влияние концентрации реагентов на скорость взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой



О скорости реакции можно судить по времени, прошедшем от начала реакции до момента появления в объеме раствора серы (желтоватая муть).

В четыре пробирки налить из бюретки по 6 мл 0,5М раствора серной кислоты. В четыре пронумерованных стаканчика (по 50мл) налить указанное в табл. 1 количество

0,5М раствора тиосульфата натрия и воды. Вылить в стаканчик №1 отмеренные 6 мл серной кислоты, быстро перемешать и измерить время (секунды) до начала появления в объеме раствора мути. Скорость реакции определить как величину, обратно пропорциональную найденному времени. Повторить опыт со стаканчиками №2-№4 и данные занести в табл. 1.

Таблица 1

№ стакана	Объем раствора, мл		Относительная концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $\frac{a}{a+b}$	Время (τ), с	Скорость реакции $V = 1/\tau, \text{с}^{-1}$
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ а	H_2O в			
1	6	0	1		
2	4	2	2/3		
3	3	3	1/2		
4	2	4	1/3		

Результаты наблюдений представить в виде графика: по оси абсцисс отложить относительную концентрацию раствора тиосульфата натрия, по оси ординат – скорость реакции.

Сделать вывод о зависимости скорости реакции от концентрации реагентов.

Опыт 2. Влияние величины поверхности раздела реагирующих веществ на скорость гетерогенной химической реакции

а) налить в две пробирки на $\frac{1}{4}$ их объема 2М раствор соляной кислоты. Выбрать два одинаковых кусочка $\text{CaCO}_3(\text{тв})$ (мел, мрамор и т.д.), поместить один из них в фарфоровую ступку и растереть в порошок. Пересыпать порошок на листок бумаги. Одновременно в первую пробирку бросить кусочек мела, а во вторую – порошок. Наблюдать выделение газа. В какой из пробирок реакция протекает быстрее? Объяснить наблюдаемое, записать уравнение реакции.

б) в сухой фарфоровой ступке смешать небольшое количество сухих солей KI и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Происходит ли изменение окраски?

Растереть смесь пестиком и наблюдать изменение окраски. Составить уравнение реакции. Из капельницы добавить несколько капель воды: смесь моментально окрашивается в ярко-желтый цвет. Дать объяснение проведенному опыту.

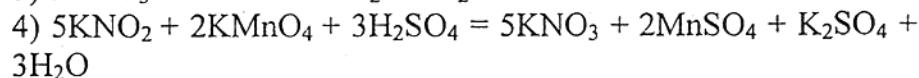
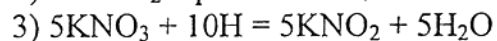
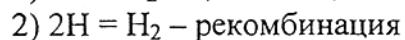
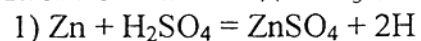
Опыт 3. Влияние катализатора на скорость химической реакции

а) **гетерогенный катализ.** В три пробирки налить по $\frac{1}{4}$ объема перекиси водорода. Одновременно добавить: в первую пробирку – оксид марганца (II) (MnO_2), во-вторую – оксид кремния (IV) (SiO_2), в третью – оксид железа (II) (FeO). Наблюдать реакцию разложения перекиси водорода. Выделение кислорода можно определить, опустив в пробирку тлеющую лучинку. Одинаково ли быстро протекает реакция в пробирках? Какое вещество не является катализатором реакции разложения? Записать уравнение реакции.

б) **гомогенный катализ.** В две пробирки на $\frac{1}{3}$ объема налить 0,5М раствор серной кислоты. В каждую пробирку бросить по кусочку цинка и добавить по 5 капель раствора перманганата калия (KMnO_4). Одну пробирку оставить в качестве эталона, а в другую – добавить несколько кристаллов нитрата калия (KNO_3) в качестве катализатора. В какой из пробирок обесцвечивание раствора происходит быстрее? Запишите суммарную реакцию.

При взаимодействии металлического цинка с раствором серной кислоты образуется атомарный водород, который рекомбинируя, выделяется в виде газа H_2 . В первой пробирке восстановление перманганата калия происходит непосредственно атомарным водородом (реакция протекает довольно медленно). Во второй пробирке атомарный водород вначале восстанавливает ион NO_3^- до иона NO_2^- , который реагирует с перманганатом калия значительно быстрее.

При этом ион MnO_4^- восстанавливается до Mn^{2+} , а ион NO_2^- вновь окисляется до NO_3^- .



Таким образом, нитрат калия, участвуя в промежуточных стадиях процесса, способствует более быстрому протеканию реакции восстановления перманганата калия. Сам же KNO_3 в результате реакции не расходуется и остается в первоначально взятом количестве.

Опыт 4. Химическое равновесие и его смещение

а) **влияние изменения концентрации на смещение равновесия.** Классическим примером обратимой реакции является взаимодействие между хлоридом железа (III) и роданидом калия. Образующийся в результате реакции раствор роданида железа $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ обладает красным цветом, интенсивность которого зависит от его концентрации. Смещение равновесия легко наблюдать по изменению окраски растворов.

В стаканчик на 50мл налить на $\frac{3}{4}$ объема дистиллированной воды и добавить по 2 капли насыщенных растворов FeCl_3 и KCNS . Окрашенный в красный цвет раствор разлить поровну в 4 пробирки. Составить уравнение реакции и записать выражение константы химического равновесия (K_c).

Первую пробирку оставить в качестве эталона, во-вторую добавить по 2 капли насыщенного раствора FeCl_3 , в третью – 2 капли насыщенного раствора KCNS , а в четвертую добавить несколько кристаллов KCl . Сравнить цвета образовавшихся растворов и объяснить смещение равновесия.

б) в растворах солей хрома (хромата и дихромата) существует равновесие $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$. Раствор, содержащий ионы CrO_4^{2-} , имеет желтую окраску, а

раствор ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - оранжевую. Изменение концентрации ионов водорода H^+ смещает это равновесие в ту или другую сторону.

В стаканчик емкостью 50мл налить на $\frac{1}{5}$ объема раствор хромата калия (K_2CrO_4). К этому раствору по каплям добавлять концентрированную серную кислоту и наблюдать изменение окраски. Затем, к полученному раствору добавить по каплям раствор концентрированной щелочи (NaOH) и снова наблюдать появление исходного цвета.

Записать полное уравнение реакции. Сделать вывод, в какой среде (pH) существуют ионы хромата и дихромата.

в) **влияние температуры на химическое равновесие.** В пробирку на $\frac{1}{2}$ объема налить 1М раствор аммиака (NH_4OH). Добавить 1 каплю фенолфталеина и наблюдать появление малиновой окраски. Пробирку нагреть над пламенем горелки. Окраска исчезает. При охлаждении раствора малиновое окрашивание вновь появляется. Сделать вывод о влиянии температуры на смещение равновесия.

ВАРИАНТЫ ДОМАШНИХ ЗАДАНИЙ

№ вар.	№ задач	№ вар.	№ задач
1	1а, 17, 25а, 34, 58	11	1л, 24г, 25л, 47, 67(д,е)
2	1б, 18, 25б, 36, 59	12	1м, 24д, 25м, 48, 67(ж,з)
3	1в, 19, 25в, 37, 60	13	1н, 24е, 25н, 51, 67(и,к)
4	1г, 20, 25г, 39, 61	14	1о, 24ж, 25о, 52, 67(л,м)
5	1д, 21, 25д, 40, 62(а,б,в)	15	1п, 24з, 25п, 53, 67(н,о)
6	1е, 22, 25е, 41, 62(г,д,е)	16	1р, 24и, 25р, 55, 68(а,б)
7	1ж, 23, 25ж, 43, 63(а,б)	17	1с, 9, 25с, 56, 68(в,г)
8	1з, 24а, 25з, 44, 63(в,г)	18	1т, 10, 25т, 42, 67(о,п)
9	1и, 24б, 25и, 45, 67(а,б)	19	1у, 3, 26, 49, 64(а,б)
10	1к, 24в, 25к, 46, 67(в,г)	20	1ф, 6, 27, 50, 64(в,г)