

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ им. Р.Е. Алексеева»  
Федеральный опорный вуз

Кафедра «Производственная безопасность, экология и химия»

## **СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ**

Учебно-методическое пособие к выполнению практических и лабораторных работ по дисциплине «Общая и неорганическая химия» для подготовки студентов направлений подготовки «Химическая технология», «Биотехнология», «Электроника и нанoeлектроника», «Металлургия», «Материаловедение и технологии материалов», «Биотехнические системы и технологии», очной формы обучения

Нижний Новгород,  
2025

Составители: О.Н. Ковалева, Ж.В. Мацулевич, О.В. Маслеева,  
Ю.М. Лукьянова  
УДК 54 (07)

**Скорость химических реакций. Химическое равновесие:** учебно-метод. пособие к выполнению практических и лаб. работ по дисциплине «Общая и неорганическая химия» для подготовки студентов направлений подготовки «Химическая технология», «Биотехнология», «Электроника и наноэлектроника», «Материаловедение и технологии материалов», «Металлургия», «Биотехнические системы и технологии» 11.03.04, 18.03.01, 19.03.01, 22.03.01, 22.03.02 очной формы обучения/ НГТУ им. Р.Е. Алексеева; сост.: О.Н. Ковалева, Ж.В. Мацулевич и др. Н.Новгород, 2023. – 29с.

Учебно-методическое пособие по теме «Скорость химических реакций. Химическое равновесие» включает описание лабораторной работы, примеры решения типовых задач, а также вопросы и задания для самостоятельной работы.

Научный редактор В.И. Наумов

Редактор Э.Б. Абросимова

Подп. к печ. 26.09.2025. Формат 60x84 1/16. Бумага газетная.  
Печать трафаретная. Усл. печ. л. 1,8. Тираж 100 экз. Заказ

---

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева.  
Типография НГТУ. 603155, Н.Новгород, ул. Минина, 24.

©Нижегородский государственный технический университет  
им. Р.Е. Алексеева, 2025

**Химическая кинетика** - раздел химии, в котором проводятся исследования течения реакции во времени. Под **кинетикой** в широком смысле слова понимают **учение о скорости и механизме различных процессов** – химических реакций растворения, кристаллизации и т.д.

Изучение скоростей позволяет выяснить истинный механизм протекания сложных химических превращений. Это, в свою очередь, создает перспективы для нахождения путей управления химическим процессом, т.е. его скоростью и направлением.

По агрегатному состоянию реагентов химические реакции делят на: **гомогенные** и **гетерогенные**. **Гомогенные** реакции протекают в однородной среде (газовой фазы или растворе) равномерно во всем объеме системы, заполненной реагентами. **Гетерогенные** реакции протекают в неоднородной среде, на поверхности раздела фаз, между веществами, находящимися в различных фазах.

## 1. Скорость химической реакции

### 1.1. Скорость гомогенных и гетерогенных реакций

**Скоростью гомогенной** ( $V_{\text{гом}}$ ) химической реакции называется число элементарных актов реакции, происходящих в единице объема системы, за единицу времени.

**Скоростью гетерогенной** ( $V_{\text{гет}}$ ) химической реакции называется число элементарных актов реакции, происходящих на единице поверхности, за единицу времени.

Скорость обычно характеризуют **изменением концентрации** в единицу времени и выражают для гомогенной реакции  $V_{\text{гом}} = [\text{моль/л}\cdot\text{с}]$ ; для гетерогенной –  $V_{\text{гет}} = [\text{моль/см}^2\cdot\text{с}]$ .

### 1.2. Мгновенная и средняя скорость реакции

Для определения скорости используют понятия **средней** ( $V$ ) и **мгновенной** ( $V_{\text{мгн}}$ ) скорости.

**Средняя скорость** – это изменение концентрации реагента в единицу времени, выражается уравнением

$$V = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}; \quad (1)$$

**Мгновенная скорость** – это первая производная концентрации по времени  $V_{\text{мгн}} = \pm \frac{dC}{dt}$ .

**Параллельные** реакции – реакции, в которых исходные вещества одновременно превращаются в различные продукты.

**Последовательные** реакции – это реакции, состоящие из элементарных стадий: промежуточные вещества, образуясь в одной, расходуются в следующей стадии.

### 1.3. Факторы, влияющие на скорость химической реакции

Скорость химической реакции зависит: 1) от природы реагирующих веществ; 2) от их концентраций; 3) от внешних условий: температуры; катализатора; давления (для газовых реакций); степени измельченности (для твердых веществ); рН-среды для растворов; формы сосуда для цепных реакций; потенциала электрода для электрохимических реакций и т.д.

#### 1.3.1. Влияние концентрации на скорость химической реакции

Основным законом химической кинетики является открытый в 1864-67 г.г. Гульдбергом и Вааге закон действия масс: *«При постоянной температуре скорость реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ»*. Это объясняется тем, что химическая реакция – это результат столкновения молекул исходных веществ, а вероятность столкновения молекул растет с увеличением концентраций реагентов.

Под *механизмом* химической реакции понимают *последовательность стадий*. Установить механизм реакции означает: выяснить последовательность и скорость отдельных стадий. Стадия химической реакции, имеющая самую низкую скорость, называется *лимитирующей*. Скорость лимитирующей стадии реакции определяет скорость всей химической реакции. С точки зрения механизма химические реакции подразделяют на *простые* и *сложные*.

Простыми считаются *одностадийные* реакции. Простые реакции называют *элементарными* реакциями.

*Сложными* считаются химические реакции, протекающие в *две и более стадий*. Сложные реакции могут быть совокупностью параллельно и последовательно протекающих стадий.

#### *Кинетическое уравнение. Порядок реакции (частный и общий)*

Уравнение, выражающее зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, называется *кинетическим*.

Для реакции  $aA(\Gamma) + bB(\Gamma) = cC(\Gamma) + dD(\Gamma)$  кинетическое уравнение имеет вид

$$V = kc_A^m \cdot c_B^n, \quad (2)$$

где  $k$  – *константа скорости* реакции,  $c_A$  и  $c_B$ , моль/л концентрации веществ  $A$  и  $B$ ,  $m$  и  $n$  – *частные порядки реакции*.  $m$  – порядок реакции по веществу  $A$ ,  $n$  – порядок реакции по веществу  $B$ ,  $(m+n)$  – *общий порядок* сумма показателей при концентрации реагентов в кинетическом уравнении. Порядок реакции может быть как целым, так и дробным числом.

**Порядок реакции по веществу (частный)** – это показатель степени при концентрации этого вещества в кинетическом уравнении.

Для простых (одностадийных) реакций порядок реакции по данному веществу совпадает с его стехиометрическим коэффициентом в уравнении  $m=a, n=b$ .

Различают реакции первого, второго и третьего порядка.

**Константа скорости** ( $k$ ) реакции определяется *природой реагирующих веществ* и зависит от *температуры*, от присутствия *катализатора*, но не зависит от концентрации. По физическому смыслу, константа это скорость реакции  $k = V$ , при условии концентрации реагентов  $c_A = c_B = 1$  моль/л.

### **Скорость гетерогенных химических реакций**

В случае гетерогенной реакции скорость ее определяется изменением поверхностной концентрации объемной фазы.

$$V_{\text{гетер}} = \pm \frac{\Delta c_s}{\Delta \tau}, \quad (3)$$

где  $c_s$  – поверхностная концентрация (моль/см<sup>2</sup>). Зависимость скорости гетерогенной реакции от  $c_s$  определяется законом действующих масс. Например, для реакции  $\text{Si(к)} + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{SiO}_2(\text{к})$  при  $T=\text{const}$

$$\vec{V} = \vec{k} \times c_{s(\text{O}_2)}.$$

Скорость гетерогенной реакции часто лимитируется диффузией исходных веществ из объема к реагирующей поверхности или продуктов от поверхности в объем.

При составлении кинетического уравнения можно оперировать объемной концентрацией кислорода  $\vec{V} = \vec{k} \times c_{(\text{O}_2)}$ , тогда скорость является функцией площади поверхности, а на единице поверхности число столкновений постоянно.

Скорость гетерогенной реакции зависит от свойств поверхности: ее площади и состояния.

### **1.3.2. Влияние температуры на скорость химической реакции**

Скорость большинства реакций с нагреванием возрастает. Так, если осуществить синтез  $\text{H}_2\text{O}$  при 20<sup>0</sup>С на 15%, то потребуется 54 млрд л, тогда как при 500<sup>0</sup>С – 50 мин., при 700<sup>0</sup>С – взрыв.

#### **Правило Вант Гоффа**

Опытные данные свидетельствуют о справедливости правила Вант Гоффа (1884 г.):

При повышении температуры на каждые  $10^{\circ}\text{C}$  скорость гомогенной химической реакции увеличивается обычно в 2-4 раза.

Математически это можно выразить уравнением:

$$\frac{V_{T+\Delta T}}{V_T} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}, \quad (4)$$

где  $\gamma$  – температурный коэффициент скорости, для большинства реакций он изменяется в интервале  $2 < \gamma < 4$ .

Столь сильное влияние температуры на скорость реакции нельзя объяснить увеличением числа соударений реагирующих частиц, так как скорость движения частиц при нагревании на  $10^{\circ}\text{C}$  увеличивается всего лишь на 1-2%. Объяснение этого феномена дано в *теории активированного комплекса*.

### *Теория Активированного Комплекса*

Любые химические превращения сопровождаются перераспределением электронной плотности столкнувшихся частиц. Этот процесс требует затраты **энергии и времени**. Реакционную способность системы можно охарактеризовать тремя состояниями: **исходное, переходное состояние и конечное**. Любая система в ходе реакции проходит через три состояния: исходное, переходное, конечное.

*Исходное состояние* системы характеризуется состоянием индивидуальных веществ (реагентов), *конечное* – продуктов. *Переходное состояние* системы отвечает образованию *активированного комплекса*. В этом комплексе, происходит перераспределение электронной плотности между атомами: связи в молекулах продуктов реакции начинают образовываться одновременно с разрывом связей в молекулах исходных веществ. В активированном комплексе как бы объединены «полуразрушающиеся» молекулы реагентов и «полуобразовавшиеся» молекулы продуктов. Активированный комплекс существует очень короткое время  $\sim 10^{-13}$  с. Образование активированного комплекса требует затрат энергии. Разность энергии активированного комплекса и средней энергии исходных молекул называется *энергией активации* ( $E_a$ ).

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.

### *Энергетическая диаграмма реакции*

Энергетические изменения в ходе реакции принято изображать в виде диаграммы (рис.1). Ось абсцисс отражает реакционный путь, а по оси ординат откладывают потенциальную энергию системы ( $E$ ). На рис.1

представлена энергетическая диаграмма простой (однстадийной) экзотермической реакции.

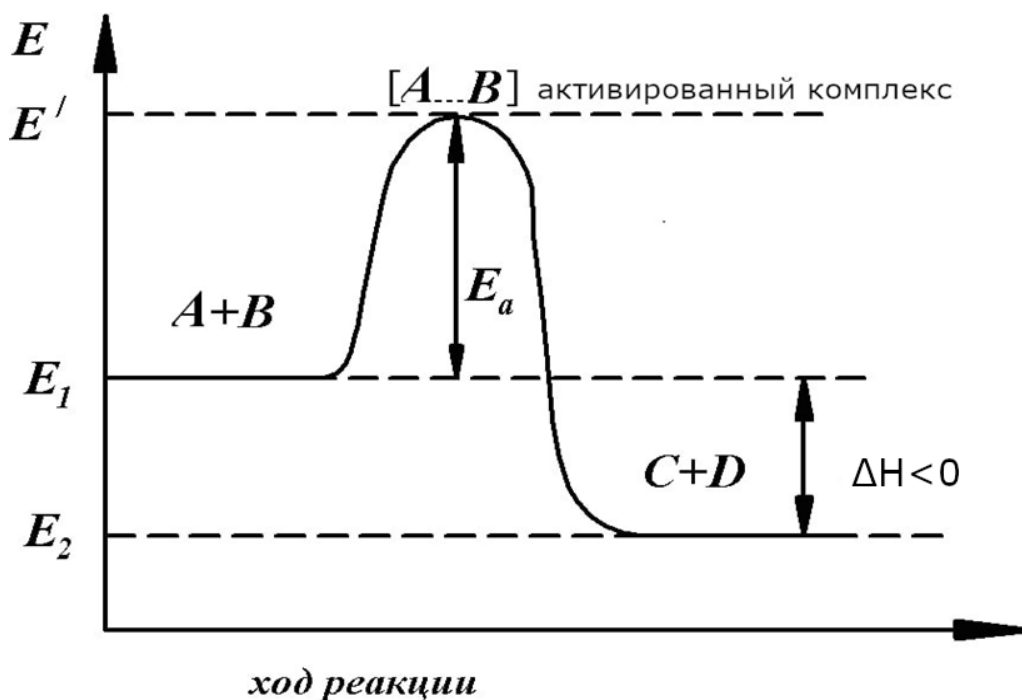


Рис. 1. Энергетическая диаграмма однстадийной реакции  $A+B=C+D$

Энергия начального ( $E_1$ ) и конечного ( $E_2$ ) состояния определяется суммой энтальпий образования исходных веществ ( $\Sigma\Delta H^0_{\text{нач.}}$ ) и продуктов реакции ( $\Sigma\Delta H^0_{\text{кон.}}$ ) соответственно. Их разность характеризует тепловой эффект реакции:

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = \Sigma\Delta H^0_{\text{кон.}} - \Sigma\Delta H^0_{\text{нач.}}$$

Энергия, необходимая для образования активированного комплекса, называется **энергией активации** ( $E_a$ ). Энергия активированного комплекса выше энергии исходного и конечного состояния, т.о. **энергия активации - это энергетический барьер**, который отделяет исходные вещества от продуктов реакции. Как видно из диаграммы, затраченная на активацию молекул энергия затем при образовании продуктов реакции полностью или частично выделяется, а разность в энергии активации прямого и обратного процесса характеризует тепловой эффект  $\Delta H^0_{\text{х.р.}} = \vec{E}_a - \overleftarrow{E}_a$ .

Если при распаде активированного комплекса выделится энергии больше ( $\Delta H^0_{298} < 0$ ), то  $\vec{E}_a < \overleftarrow{E}_a$  – процесс экзотермический, если меньше ( $\Delta H^0_{298} > 0$ ), то  $\vec{E}_a > \overleftarrow{E}_a$  – процесс эндотермический.

### Уравнение Аррениуса

Функциональную зависимость скорости реакции от температуры и энергии активации определяется **уравнением Аррениуса**:

$$k = A_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (5)$$

где  $k$  – константа скорости реакции,  $A_0$  – предэкспотенциальный множитель, или фактор частоты, в первом приближении, – общее число столкновений между молекулами в секунду ( $A=k$ , при  $E_a = 0$ ),  $e$  – основание натурального логарифма,  $E_a$  – энергия активации,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура.

Вероятность того, что столкнувшиеся молекулы будут иметь достаточную энергию для взаимодействия или **доля активных молекул** пропорциональна функции  $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ .

Из уравнения Аррениуса видно, что при постоянной температуре константа скорости определяется величиной энергии активации. Энергию активации ( $E_a$ ) можно рассчитать по уравнению Аррениуса, если известны значения величины констант скорости  $k_{T_1}$  и  $k_{T_2}$ :

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (6)$$

Экспериментально значение энергии активации, как правило, определяют графически (рис.2), в полулогарифмических координатах. На оси абсцисс откладывают величину обратной температуры ( $1/T$ ), на оси ординат – значения натурального логарифма константы скорости ( $\ln k$ ). Из рис.2 видно, что

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{E_a}{R}, \text{ тогда } E_a = -R \operatorname{tg} \varphi. \quad (7)$$

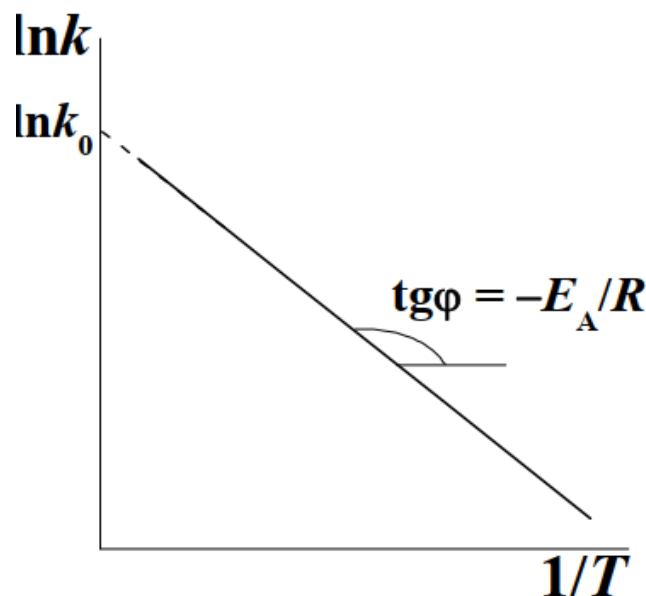


Рис.2. Зависимость константы скорости реакции от обратной температуры

### 1.3.4. Влияние катализатора на скорость реакции

Одним из методов ускорения химических реакций *является катализ*. Катализ (от греч. *katálysis* — разрушение), изменение скорости химических реакций в присутствии веществ (катализаторов). Катализ называют *положительным*, если скорость реакции растет, и *отрицательным*, если снижается.

**Катализаторы** — это вещества, изменяющие скорость реакции за счет участия в промежуточном химическом взаимодействии с компонентами реакции, но восстанавливающие после каждого цикла промежуточного взаимодействия свой химический состав. Катализаторы, тормозящие реакцию, называются *ингибиторами*. Биологические катализаторы белковой природы называются *ферментами*.

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. Эффективность гетерогенных катализаторов обычно намного больше, чем гомогенных.

Катализаторы изменяют путь, по которому происходит суммарная реакция, и тем изменяется ее скорость. Катализаторы применимы только для самопроизвольных процессов ( $\Delta G < 0$ ). При катализе не изменяются термодинамические показатели системы ( $\Delta H_{\text{хр}}$ ,  $K_p$ ,  $K_c$ ). Введение катализатора в систему не влияет на положение химического равновесия и не изменяет величину равновесных концентраций.

Рассмотрим действие катализатора на примере самопроизвольной реакции  $A + B \xrightarrow{K} AB$ . Энергетическая диаграмма этой реакции представлена на рис.3.

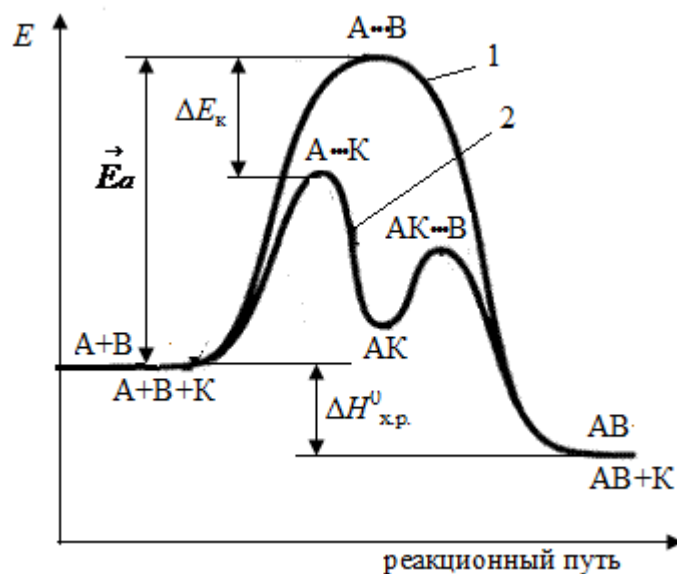
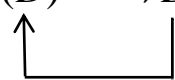


Рис. 3. Энергетическая диаграмма каталитической реакции  $A + B \xrightarrow{K} AB$

Из диаграммы видно, что катализатор, изменяя путь реакции (кр.2), снижает ее энергетический барьер на величину  $\Delta E_{ак}$ , и, согласно уравнению Аррениуса, приводит к увеличению скорости реакции. Например, для реакции разложения йодоводорода HI при  $T = 500\text{K}$  снижение энергии активации на  $\Delta E_a = 40$  кДж увеличивает ее скорость в 30000 раз.

В случае, когда катализатором является один из реагентов, имеет место **автокатализ**. При автокатализе ускорение реакции вызывают исходные вещества или продукты реакции. Скорость автокатализа сначала растет с ростом концентрации продукта, а затем падает в результате расхода исходных веществ.

Автокатализ также может быть гомогенным или гетерогенным. Рассмотрим гомогенную автокаталитическую реакцию  $A + B \xrightarrow{K_{ам}} D + E$

$$A + B + (D) \longrightarrow D + E,$$


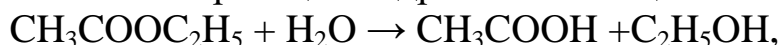
где  $D$  – продукт реакции, является катализатором, который участвует в образовании активированного комплекса. Допустим, эта реакция двустадийная:

1-я стадия  $A + (D) \longrightarrow AD^* \longrightarrow AD$  лимитирующая,

2-я стадия  $AD^* + B \longrightarrow ADB^* \longrightarrow D + E$  равновесная,

где  $AD^*$  и  $ADB^*$  – промежуточные продукты активированного комплекса.

Пример автокатализа – реакция гидролиза этилацетата:



данная реакция катализируется уксусной кислотой –  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и ионом водорода  $\text{H}^+$ , который образуется при ее диссоциации.

## 2. Химическое равновесие

Самопроизвольное протекание химических реакций происходит до известного предела – до установления в системе химического равновесия ( $\Delta G=0$ ). Кинетическим условием химического равновесия является равенство скоростей прямой и обратной реакции  $\vec{V} = \bar{V}$ .

### 2.1. Константа равновесия $K_c$ и $K_p$

Глубина протекания химической реакции характеризуется величиной, которая называется **константой равновесия**. Различают константы равновесия  $K_c$  и  $K_p$ .

Для обратимой гомогенной реакции:  $aA(\text{г}) + bB(\text{г}) = cC(\text{г}) + dD(\text{г})$  математическое выражение  $K_c$  и  $K_p$  имеют следующий вид:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}, \quad K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}, \quad (8)$$

где  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$ ,  $[D]$  – равновесные концентрации веществ А, В, С, D (моль/л);  $p_A$ ,  $p_B$ ,  $p_C$ ,  $p_D$  – равновесные парциальные давления газов.

Между  $K_p$  и  $K_c$  существует взаимосвязь  $K_p = K_c(RT)^{\Delta n_{\text{газ}}}$ ,

где  $\Delta n_{\text{газ}}$  – изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции, которое рассчитывается по формуле  $\Delta n = \sum n_{\text{газ.прод.}} - \sum n_{\text{газ.исх.веществ.}}$ .

По величине константы равновесия можно судить о глубине протекания реакции в случае, когда  $K_c(K_p) > 1$  в равновесной смеси преобладают реагенты, если же  $K_c(K_p) < 1$  – исходные вещества.

## 2.2. Связь константы равновесия с энергией Гиббса.

### Зависимость константы равновесия от температуры

Константа равновесия связана с изменением стандартной энергии Гиббса реакции уравнением:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = -2,3RT \lg K_p. \quad (9)$$

Очевидно, чем значительнее убыль  $\Delta G^0$ , тем выше константа равновесия. Большим отрицательным значениям энергии Гиббса ( $\Delta G^0 \ll 0$ ) отвечают большие значения  $K_p$  ( $K_p \gg 1$ ), т.е. в равновесной системе преобладают продукты взаимодействия.

При больших положительных значениях энергии Гиббса ( $\Delta G^0 \gg 0$ ) в равновесной системе преобладают исходные вещества ( $K_p \ll 1$ ).

Если учесть, что  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_p$ , после преобразования получим уравнение зависимости константы равновесия ( $K_p$ ) от температуры

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right) \times \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right), \quad (10)$$

где  $\exp$  – основание натурального логарифма. Из этого уравнения видно, что для эндотермических процессов ( $\Delta H > 0$ ) – повышение температуры приводит к увеличению величины константы равновесия, для экзотермических ( $\Delta H < 0$ ) – к ее уменьшению.

## 2.3. Влияние изменения условий на химическое равновесие. Принцип Ле Шателье

Химическое равновесие является динамическим, при изменении скорости прямой или обратной реакции под внешним воздействием оно нарушается. Влияние, оказываемое на равновесную систему каким-либо внешним воздействием, качественно описывается принципом Ле Шателье:

*Если находящаяся в равновесии система подвергается внешнему воздействию, то равновесие смещается в таком направлении, которое способствует ослаблению этого воздействия.*

Рассмотрим влияние различных факторов на химическое равновесие.

1. Изменение **концентрации**. Согласно, принципа Ле Шателье, введение в равновесную систему дополнительного количества реагентов вызывает сдвиг равновесия в том направлении, при котором уменьшается концентрация данного вещества: увеличение концентрации исходных веществ ускоряет прямую реакцию, и равновесие сдвигается в прямом направлении, тогда как при увеличении концентрации продукта реакции растет скорость обратной реакции – равновесие сдвигается в обратном направлении. Процесс будет идти до достижения системой нового состояния равновесия.
2. Изменение **давления** влияет на состояние равновесия в тех случаях, когда реакция сопровождается изменением объема системы. В соответствии с принципом Ле Шателье повышение давления сдвигает химическое равновесие в сторону реакции, идущей с уменьшением объема (числа молей газа  $\Delta n$ ).
3. Повышение температуры вызывает смещение равновесия в направлении протекания эндотермической реакции ( $\Delta H_{\text{хр}} > 0$ ), а понижение температуры действует в противоположном направлении – сдвигает равновесие в сторону экзотермического процесса ( $\Delta H_{\text{хр}} < 0$ ).

### Примеры решения задач

**Задача 1.** Во сколько раз изменится скорость прямой одностадийной реакции  $2\text{CO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{г})$  при увеличении общего давления в два раза ( $T = \text{const}$ )?

Решение. Уравнение Менделеева-Клапейрона связывает давление и концентрацию газа  $p_i = c_i RT$ , где  $p_i$  – давление, Па;  $c_i$  – концентрация, моль/л;  $R = 8,31$  кДж/моль – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура, К. Увеличение давления 2 раза увеличит концентрацию каждого газа в 2 раза. Запишем кинетическое уравнение реакции до ( $V_0$ ) и после изменения давления ( $V_1$ ) и сравним их. Так как реакция протекает в одну стадию стехиометрические коэффициенты уравнения совпадают с порядком реакции по оксиду углерода (CO) и кислороду:

$$V_0 = kc_{\text{CO}}^2 c_{\text{O}_2}, \quad V_1 = k(2c)_{\text{CO}}^2 2c_{\text{O}_2} = 8kc_{\text{CO}}^2 c_{\text{O}_2},$$

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{8kc_{\text{CO}}^2 c_{\text{O}_2}}{kc_{\text{CO}}^2 c_{\text{O}_2}} = 8.$$

Таким образом, при повышении давления в системе в два раза скорость данной реакции увеличится в 8 раз.

**Задача 2.** Для реакции  $2\text{NO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$  константа скорости при 500К составляет 0,88 л/моль·с, а при 600К – 83,9 л/моль·с. Рассчитать энергию активации этой реакции.

Решение. По условию задачи известны величины констант скорости при двух температурах, поэтому энергию активации реакции можно рассчитать по уравнению Аррениуса  $\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ . Преобразуем дан-

ное уравнение относительно  $E_a$  и рассчитаем ее величину.

$$E_a = \frac{2,3RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 500 \cdot 600}{(600 - 500)} \lg \frac{83,9}{0,88} = 114445 \text{ Дж/моль} = 114,5 \text{ кДж/моль}.$$

**Задача 3.** Для реакции  $2\text{CH}_4(\text{г}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г})$ , используя термодинамические величины, вычислить величину константы равновесия  $K_p$  при  $T = 500\text{К}$ .

Решение. Константа равновесия и стандартная энергия Гиббса реакции связаны уравнением  $\Delta G_{\text{х.р.}} = -RT \ln K_p$ , энергию Гиббса реакции, свою очередь, определяют энтальпийный ( $\Delta H_{\text{хр}}^0$ ) и энтропийный ( $T\Delta S_{\text{хр}}^0$ ) факторы:  $\Delta G_{\text{хр}}^0 = \Delta H_{\text{хр}}^0 - T\Delta S_{\text{хр}}^0$ . Изменение энтальпии реакции рассчитывают по уравнению  $\Delta H_{\text{хр}}^0 = (\sum \Delta H_{\text{обр}}^0)^{\text{пр-тов}} - (\sum \Delta H_{\text{обр}}^0)^{\text{исх}}$ . Изменение энтропии системы – по формуле  $\Delta S_{\text{хр}}^0 = (\sum S^0)^{\text{пр-тов}} - (\sum S^0)^{\text{исх}}$ . Стандартные значения  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  и  $S^0$  реагентов, участвующих в реакции, приведены в табл 1.

Таблица 1

Вещество	$\Delta H_{\text{обр}}^0$ , кДж/моль	$S^0$ , Дж/мольК
$\text{CH}_4$	-74,86	186,44
$\text{C}_2\text{H}_2$	226,17	200,97
$\text{H}_2$	0	130,7

Рассчитаем  $\Delta H_{\text{хр}}^0$  и  $\Delta S_{\text{хр}}^0$ .  $\Delta H_{\text{хр}}^0 = [(\Delta H_{\text{обр}}^0)_{\text{C}_2\text{H}_2} + 3(\Delta H_{\text{обр}}^0)_{\text{H}_2}] - 2(\Delta H_{\text{обр}}^0)_{\text{CH}_4} = 226,17 - 2(-74,86) = 375,89 \text{ кДж} = 375890 \text{ Дж}$ .

$$\Delta S_{\text{хр}}^0 = [(S^0)_{\text{C}_2\text{H}_2} + 3(S^0)_{\text{H}_2}] - 2(S^0)_{\text{CH}_4} = 220,19 \text{ Дж/К}.$$

$\Delta G_{\text{хр}}^0 = 375890 - 500 \cdot 220,19 = 265795 \text{ Дж}$ . Из урав. (9) следует  $\lg K_p = -\frac{\Delta G_{\text{хр}}^0}{2,3 \cdot RT} = -\frac{265795}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 500} = -27,81$ ,  $K_p = 6,46 \cdot 10^{-27}$ . Поскольку  $K_p \ll 1$  при  $T = 500 \text{ К}$  реакция практически не идет, в системе преобладают исходные вещества.

**Задача 4.** Исходные концентрации оксида азота (II) и хлора в системе  $2\text{NO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NOCl}(\text{г})$  составляют соответственно 0,6 моль/л и 0,4 моль/л. Вычислить  $K_c$ , если к моменту равновесия прореагировало 25% хлора. Рассчитать, какое давление установится в системе в момент равновесия в стандартных условиях.

Решение. Константа равновесия для этой реакции имеет вид

$$K_c = \frac{[\text{NOCl}]^2}{[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]}, \text{ где } [\text{NOCl}], [\text{NO}], [\text{Cl}_2] \text{ – это равновесные концентрации}$$

реагентов, которые необходимо определить.

В начальный момент времени в системе присутствуют только оксид азота и хлор в концентрациях  $[\text{NO}]_{\text{исх}} = 0,6$  и  $[\text{Cl}_2]_{\text{исх}} = 0,4$ , продукт реакции  $\text{NOCl}$  отсутствует ( $[\text{NOCl}]_{\text{исх}} = 0$ ). Рассчитаем концентрации всех реагентов к моменту равновесия. Согласно условию задачи, к равновесию расходуется 25% хлора  $[\text{Cl}_2]_{\text{прореаг}} = 0,4 \cdot 0,25 = 0,1$  моль,  $[\text{Cl}_2]_{\text{равн}} = [\text{Cl}_2]_{\text{исх}} - [\text{Cl}_2]_{\text{прореаг}} = 0,4 - 0,1 = 0,3$  моль/л. Уравнение реакции отражает расход реагентов и накопление продуктов реакции, из него следует, что мольные соотношения реагентов и продуктов  $n_{\text{NO}}:n_{\text{Cl}_2}:n_{\text{NOCl}} = 2:1:2$ . То есть оксида азота расходуется в 2 раза больше, чем хлора.  $[\text{NO}]_{\text{прореаг}} = 2[\text{Cl}_2]_{\text{прореаг}} = 2 \cdot 0,1 = 0,2$  моль/л. При этом продукта также образуется в 2 раза больше, чем прореагировало хлора, таким образом, количество израсходованного оксида азота и образовавшегося хлористого нитрозила совпадает.  $[\text{NO}]_{\text{равн}} = [\text{NO}]_{\text{исх}} - [\text{NO}]_{\text{прореаг}} = 0,6 - 0,2 = 0,4$  моль/л,  $[\text{NOCl}]_{\text{исх}} = 0,4$  моль/л.

Для решения этой задачи можно также использовать схему:

моль/л	NO	Cl <sub>2</sub>	NOCl
$C_{\text{исх}}$	0,6	0,4	0
$C_{\text{прореаг}}$	0,2	← 0,1 →	0,2
$C_{\text{равн}}$	0,4	0,3	0,2

$$\text{Рассчитаем } K_c = \frac{[\text{NOCl}]^2}{[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]} = \frac{0,2^2}{0,4 \cdot 0,3} = 0,033 \text{ моль/л.}$$

Давление в системе на момент равновесия представляет сумму парциальных давлений всех газов:  $p_{\text{равн}} = p_{\text{NO}} + p_{\text{Cl}_2} + p_{\text{NOCl}}$ . Парциальное давление каждого газа пропорционально его равновесной концентрации  $p_i = c_i RT$ .  $p_{\text{об}} = [\text{NO}]RT + [\text{Cl}_2]RT + [\text{NOCl}]RT = ([\text{NO}] + [\text{Cl}_2] + [\text{NOCl}])RT = (0,4 + 0,3 + 0,2)8,31 \cdot 298 = 2229 \text{ Па}$ .

**Задача 5.** Рассчитать начальное давление водорода в системе  $\text{C(графит)} + 2\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{г})$ , если при  $T = 1000\text{К}$ ,  $K_p = 21,85$ , а к моменту равновесия в 1 л сосуде образовалось 0,1 моль метана.

Решение. Запишем выражение константы равновесия. Так как реакция гетерогенная, объемная концентрация графита не изменяется и в  $K_p$  не включается.

$K_p = \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2}$ . Выразим из этого уравнения парциальное равно-

весное давление водорода  $p_{\text{H}_2} = \sqrt{\frac{p_{\text{CH}_4}}{K_p}}$ . Давление метана в равновесной

смеси  $p_{\text{CH}_4} = [\text{CH}_4]RT = 0,1 \cdot 1000 \cdot 8,31 = 831 \text{ Па}$ . Из уравнения реакции видно, что мольные соотношения водорода и метана  $n_{\text{H}_2}:n_{\text{CH}_4} = 2:1$ , поэтому водорода расходуется в 2 раза больше, чем образуется метана. Обозначим

начальную концентрацию водорода  $X$ , тогда выражения равновесного давления водорода примет вид  $p_{H_2} = (x - 0,2)RT$ . Приравняем эти 2 уравнения и решим относительно  $x$ .

$$(x - 0,2)RT = \sqrt{\frac{p_{CH_4}}{K_p}} \cdot x = 0,2008 \text{ моль/л,}$$

тогда начальное давление водорода составит  $p_{H_2}^{\text{нач}} = 0,2008 \cdot 8,31 \cdot 1000 = 1668,2 \text{ Па}$ .

**Задача 6.** Для реакции  $\text{CaCO}_3(\text{тв}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$  при  $600^\circ\text{C}$  и  $700^\circ\text{C}$  равновесные парциальные давления  $\text{CO}_2$  соответственно равны  $0,0024 \text{ атм}$  и  $0,029 \text{ атм}$ .

Определить: 1) константы равновесия для данных температур;

2) тепловой эффект реакции при  $p = \text{const}$ , считая его постоянным для интервала температур  $600\text{-}700^\circ\text{C}$ .

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  $K_{p1} = 0,0024$  и  $K_{p2} = 0,029$ ;

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

$$\Delta H_{\text{xp}}^0 = \frac{2,3RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} \lg \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 873 \cdot 973}{(973 - 873)} \lg \frac{0,029}{0,0024} = 175650 \text{ Дж} = 175,65 \text{ кДж.}$$

**Задача 7.** Разложение сульфата бария протекает по уравнению  $\text{BaSO}_4(\text{к}) \rightleftharpoons \text{BaO}(\text{к}) + \text{SO}_3(\text{г})$  ( $\Delta H_{\text{xp}}^0 > 0$ ). 1) как изменится концентрация оксида серы при увеличении температуры и давления в системе? 2) изменится ли при этом величина константы равновесия?

Решение. Разложение сульфата бария является эндотермической реакцией ( $\Delta H_{\text{xp}}^0 > 0$ ) и протекает с поглощением тепла. 1) Согласно принципу Ле Шателье, при повышении температуры равновесие сдвигается в направлении эндотермической, т.е. в данном случае – прямой реакции, и концентрация оксида серы  $\text{SO}_3$  будет увеличиваться. Повышение давления в системе сдвигает равновесие в сторону ее сжатия (уменьшения объема), в этом случае в сторону обратной реакции, при этом концентрация  $\text{SO}_3$  уменьшится. 2) Зависимость константы равновесия от энтальпии реакции описывается уравнением  $K_p = \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right) \times \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right)$ . Как видно из уравнения, для эндотермических реакций с ростом температуры константа равновесия растет. Увеличение давления не влияет на величину  $K_p$ .

## Контрольные задачи

1. Во сколько раз изменится скорость одностадийной реакции при изменении общего давления в  $n$  раз?

1) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ ;	11) $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ ;
2) $SO_2Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + Cl_2(g)$ ;	12) $2CO_2(g) \rightleftharpoons O_2(g) + 2CO(g)$ ;
3) $2C(тв) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$ ;	13) $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ ;
4) $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(ж)$ ;	14) $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$ ;
5) $2C(тв) + H_2(g) \rightleftharpoons C_2H_2(g)$ ;	15) $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ ;
6) $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO_2(g)$ ;	16) $FeO(тв) + H_2(g) \rightleftharpoons Fe(тв) + H_2O(g)$ ;
7) $2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$ ;	17) $2Cu(тв) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CuO(тв)$ ;
8) $CO(g) + MgO(тв) \rightleftharpoons CO_2(g) + Mg(тв)$ ;	18) $H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g)$ ;
9) $2NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2NOCl(g)$ ;	19) $H_2(g) + Br_2(ж) \rightleftharpoons 2HBr(g)$ ;
10) $C(тв) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g)$ ;	20) $CaO(тв) + CO_2(g) \rightleftharpoons CaCO_3(тв)$ .

2. При изменении давления скорость простой реакции  $H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g)$  выросла в 25 раз. Определить изменение давления.
3. Реакция идет по уравнению  $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ . Начальные концентрации реагирующих веществ были  $[NO] = 0,8$  моль/л;  $[O_2] = 0,6$  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  $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$  при  $[H_2] = 0,5$  моль/л и  $[I_2] = 0,3$  моль/л равна 0,018 моль/л·мин. Рассчитать константу скорости прямой реакции.
5. Скорость реакции  $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$  при  $[NO] = 0,3$  моль/л;  $[O_2] = 0,15$  моль/л равна  $1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л·с. Рассчитать константу скорости.
6. Константа скорости реакции образования HI из простых веществ при 781К 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) образовалось 0,04 моль/л HI.
7. Константа скорости реакции  $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$  при некоторой температуре равна  $0,5 \cdot 10^{-3}$  л<sup>2</sup>/мол<sup>2</sup>·с. Рассчитать скорость реакции: а) при  $[NO] = 0,8$  моль/л,  $[O_2] = 0,6$  моль/л; б) через некоторый промежуток времени, за который прореагировало 0,2 моль/л кислорода.
8. Скорость реакции второго порядка  $A + B = D$  составляет  $2,7 \cdot 10^{-7}$  моль/л·с при концентрациях А и В равны  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л и 2 моль/л соответственно. Рассчитайте константу скорости.
9. Каталитическое разложение  $N_2O$  на поверхности золота при высоких температурах протекает по уравнению  $2N_2O(g) \rightleftharpoons 2N_2(g) + O_2(g)$ . Константа скорости данной реакции равна  $5 \cdot 10^{-4}$  л·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup> при 1173К. Начальная концентрация  $[N_2O] = 3,2$  моль/л. Определите ско-

- рость реакции при заданной температуре а) в начальный момент времени; б) в момент, когда разложится 30 %  $N_2O$ .
10. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на  $30^{\circ}$  скорость ее выросла в 16 раз?
  11. Во сколько раз изменится скорость реакции при повышении температуры с  $20^{\circ}$  до  $80^{\circ}C$ , если  $\gamma=2,2$ ?
  12. Температурный коэффициент некоторой реакции равен 3. Как изменится скорость этой реакции при повышении температуры с  $70^{\circ}$  до  $130^{\circ}C$ ?
  13. Определите температурный коэффициент скорости реакции, если при понижении температуры на  $40^{\circ}C$  реакция замедлилась в 119 раз.
  14. Энергия активации одной реакции составляет 84кДж/моль, второй – 160 кДж/моль. Для какой реакции и почему характерен более высокий температурный коэффициент?
  15. Какой должна быть энергия активации, чтобы скорость реакции увеличилась в 4 раза при возрастании температуры от 320 до 330К?
  16. Во сколько раз изменится скорость реакции при повышении температуры с  $80^{\circ}C$  до  $100^{\circ}C$ , если энергия активации процесса составляет 64кДж/моль?
  17. Энергия активации процесса термического разложения йодистого водорода равна 198 кДж/моль. Какая доля молекул обладает достаточной энергией, чтобы вступить в эту реакцию при температуре 800К?
  18. Определить энергию активации реакции  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$ , если константа скорости при  $21^{\circ}C$  равна  $4,42 \cdot 10^{-4}$ , а при  $41^{\circ}C$  –  $7,35 \cdot 10^{-3}$ .
  19. Для реакции  $COCl_2(г) \rightleftharpoons CO(г) + Cl_2(г)$  константы скорости при 665К и 745К соответственно равны  $0,53 \cdot 10^{-2}$  и  $76,6 \cdot 10^{-2}$ . Вычислить энергию активации.
  20. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если при температуре 800К ее энергия активации, за счет введения в реакционную среду катализатора, уменьшится на 1) 8 кДж/моль; 2) 16 кДж/моль; 3) 32 кДж/моль; 4) 22 кДж/моль; 5) 28 кДж/моль; 6) 50 кДж/моль; 7) 38 кДж/моль; 8) 42 кДж/моль; 9) 48 кДж/моль; 10) 60 кДж/моль.
  21. Для следующих обратимых процессов

1) $CH_4(г) \rightleftharpoons C_2H_2(г) + 3H_2(г)$ ;	8) $CH_4(г) + 2O_2(г) \rightleftharpoons CO_2(г) + 2H_2O(ж)$
2) $2C(графит) + O_2(г) \rightleftharpoons 2CO(г)$ ;	9) $NiO(к) + CO(г) \rightleftharpoons Ni(к) + CO_2(г)$ ;
3) $N_2(г) + 3H_2(г) \rightleftharpoons 2NH_3(г)$ ;	10) $2NO(г) + O_2(г) \rightleftharpoons 2NO_2(г)$ ;
4) $H_2(г) + Cl_2(г) \rightleftharpoons 2HCl(г)$ ;	11) $C(графит) + O_2(г) \rightleftharpoons CO_2(г)$ ;
5) $N_2O_4(г) \rightleftharpoons 2NO_2(г)$ ;	12) $MgCO_3(к) \rightleftharpoons MgO(к) + CO_2(г)$ ;
6) $CO(г) + H_2O(г) \rightleftharpoons H_2(г) + CO_2(г)$ ;	13) $CO(г) + NO_2(г) \rightleftharpoons CO_2(г) + NO(г)$ ;
7) $H_2(г) + F_2(г) \rightleftharpoons 2HF(г)$ ;	14) $HCOOH(ж) + \frac{1}{2}O_2(г) \rightleftharpoons CO_2(г) + H_2O(ж)$ .

1. Записать математические выражения констант равновесия  $K_c$  и  $K_p$ ;
2. Вычислить соотношение между  $K_c$  и  $K_p$  при  $25^\circ\text{C}$ ;
3. Используя таблицы термодинамических величин, найти значение  $K_p$  при  $100^\circ\text{C}$ .

22. Для реакции  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$   $K_p = 0,141$  при  $25^\circ\text{C}$  и  $K_p = 1,34$  при  $60^\circ\text{C}$ . На основании этих данных определить экзо- или эндотермической является данная реакция.

23. Для реакции  $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{г})$   $K_p = 2,043 \cdot 10^{-2}$  при  $900^\circ\text{C}$  и  $K_p = 1,062 \cdot 10^{-2}$  при  $950^\circ\text{C}$ . На основании этих данных определить знак  $\Delta H$  реакции.

24. По данным значениям констант равновесия найти значения  $\Delta G^0$  химических реакций

№	Процесс	$T, \text{K}$	$K_p$
1	$\text{C}(\text{графит}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{г})$	1300	$4,17 \cdot 10^{15}$
2	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$	298	0.141
3	$\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{г})$	298	$6,3 \cdot 10^5$
4	$\text{SO}_2(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{г})$	298	$1,7 \cdot 10^{12}$
5	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{D}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{HD}(\text{г})$	670	3,78
6	$2\text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{г}) + 2\text{CO}(\text{г})$	1393	$1,4 \cdot 10^{-12}$
7	$\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CS}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2(\text{г})$	298	$2,05 \cdot 10^9$
8	$\text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	1023	0,77
9	$2\text{HI}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г})$	698	$1,83 \cdot 10^{-2}$
10	$4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{Cl}_2(\text{г})$	703	40,33
11	$\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г})$	1600	$6,53 \cdot 10^{-6}$
12	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{г}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$	900	$5,02 \cdot 10^{-2}$

25. Для реакции  $\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{г})$   $K_p = 4,08 \cdot 10^{-4}$  при  $2000\text{K}$  и  $K_p = 3,60 \cdot 10^{-3}$  при  $2500\text{K}$ . На основании этих данных определить тепловой эффект реакции.

26. Для реакции  $\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{H}(\text{г})$   $K_p = 1,52 \cdot 10^{-7}$  при  $1800\text{K}$  и  $K_p = 3,10 \cdot 10^{-6}$  при  $2000\text{K}$ . На основании этих данных определить экзо- или эндотермической она является?

27. При  $873\text{K}$  константа равновесия  $K_c$  реакции  $\text{CO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{г})$  равна 12,12. Вычислите  $K_p$  реакции при этой температуре.

28.  $\Delta G^0_{298}$  образования  $\text{NH}_3$  составляет  $-16,64$  кДж/моль. Вычислите значения  $K_p$  и  $K_c$  реакции  $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{г})$  при этой температуры.

29. Константа равновесия  $K_p$  реакции  $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{г})$  при  $950\text{K}$  равна  $1,062 \cdot 10^{-2}$ . Вычислите значение  $K_c$  этой реакции при заданной температуре.

30. Йодистый водород при нагревании диссоциирует по уравнению  $2\text{HI}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г})$ . При некоторой температуре  $K_c = 1,64$ . Рассчитать равновесные концентрации газов при данной температуре, если исходная

концентрация HI составляла 2 моль/л. Какое давление установится в системе при равновесии?

31. Реакция хлорирования монооксида углерода протекает по схеме:  $\text{CO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{г})$ . Исходные концентрации CO и  $\text{Cl}_2$  составляли соответственно 0,7 и 0,4 моль/л. Вычислить концентрации и парциальные давления всех веществ в момент времени, когда концентрация хлора снизилась до 0,3 моль/л.

32. Константа равновесия реакции  $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{г})$  ( $T=\text{const}$ ) равна 50. Сколько молей йодистого водорода образуется, если нагреть до этой температуры в замкнутом сосуде объемом 2л 1 моль водорода и 2 моль иода?

33. Рассчитать константу равновесия  $K_c$  реакции  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$ , если исходная концентрация  $\text{N}_2\text{O}_4$  равна 0,04 моль/л и к моменту равновесия прореагировало 40% этого количества.

34. Концентрации веществ в реакции  $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г})$  составляли:  $[\text{CO}] = 0,3$  моль/л,  $[\text{H}_2\text{O}] = 0,5$  моль/л,  $[\text{CO}_2] = 0,2$  моль/л,  $[\text{H}_2] = 0,1$  моль/л. Вычислить концентрации всех веществ в момент, когда прореагировало 20% CO. Как при этом изменится общее давление в системе?

35. При температуре  $494^\circ\text{C}$  в системе  $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$  к моменту равновесия концентрация кислорода достигла значения 0,4 моль/л, а концентрация оксида азота (IV) – 0,5 моль/л. Определить исходную концентрацию оксида азота (II), если для данной температуры  $K_c = 2,2$ .

36. При нагревании смеси  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  в закрытом сосуде установилось равновесие  $\text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ . При  $T=1123\text{K}$   $K_c = 1$ . Сколько молей водорода надо взять на 3 моль диоксида углерода, чтобы 80% последнего восстановилось до CO?

37. При  $63^\circ\text{C}$   $K_p = 1,27$  для реакции  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$ . Определить исходное парциальное давление  $\text{N}_2\text{O}_4$ , если общее давление в состоянии равновесия было 1,2 атм. Рассчитать значение  $K_c$  при заданной температуре.

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

39. Вычислить константы равновесия  $K_p$  и  $K_c$  реакций:  
а)  $\text{C}(\text{графит}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{г})$ ; б)  $\text{C}(\text{графит}) + \text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{г})$ , в которых парциальные давления  $\text{CO}_2$  в момент равновесия составляют 0,5 атм, а общее давление газов – 2 атм. (для каждого случая отдельно).

40. Как изменится давление к моменту наступления равновесия в системе  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$  при постоянной температуре, если исходная концентрация  $\text{N}_2\text{O}_4$  составляла 1,5 моль/л и к моменту наступления со-

стояния равновесия прореагировало 30% от первоначального его количества?

41. При каком общем давлении должна находиться равновесная система  $\text{PCl}_5(\text{г}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$ , чтобы парциальное давление  $\text{PCl}_5$  при  $250^\circ\text{C}$  было равно 0,6 атм.  $K_p = 1,78$ . Рассчитать значение  $K_c$  при заданной температуре.

42. Для реакции  $\text{C}(\text{графит}) + 2\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{г})$   $K_c = 21,85$  при 1000К. Рассчитать общее давление (Па) в состоянии равновесия, когда при  $T = 1000\text{К}$  в сосуде емкостью 5л образовалось 3 моль метана.

43. Вычислить степень разложения молекулярного хлора на атомы  $\text{Cl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{Cl}(\text{г})$ , если  $K_c = 4,2 \cdot 10^{-4}$ , а исходная концентрация молекулярного хлора составляла 1,5 моль/л.

44. Общее давление газов в системе 1,6 атм. Определить объемный процент содержания монооксида углерода в момент равновесия для реакции  $\text{FeO}(\text{т}) + \text{CO}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г})$ , если при  $T=1273\text{К}$   $K_p = 0,4$ .

45. Исходные концентрации азота и водорода в системе:  $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{г})$  были  $[\text{N}_2] = 8$  моль/л,  $[\text{H}_2] = 2$  моль/л. К моменту наступления равновесия прореагировало 20% исходного количества водорода. Вычислить давление газовой смеси в момент равновесия при  $400^\circ\text{C}$ .

46. Для реакции рассчитать константу равновесия при  $T = 100^\circ\text{C}$  для реакции  $\text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(\text{г})$ , если исходные концентрации составляли  $[\text{PCl}_3] = 2$  моль/л,  $[\text{Cl}_2] = 5$  моль/л. К моменту равновесия прореагировало 30% хлора. Определить парциальные давления всех газов при равновесии.

47. В реакции  $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{г})$  концентрации веществ составляет  $[\text{N}_2] = 2,5$  моль/л;  $[\text{H}_2] = 4$  моль/л;  $[\text{NH}_3] = 1$  моль/л. Каковы концентрации азота и водорода при  $[\text{NH}_3] = 0,5$  моль/л? Рассчитать величину константы равновесия  $K_c$ .

48. Концентрации веществ в реакции  $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г})$  были:  $[\text{CO}] = 0,04$  моль/л;  $[\text{H}_2\text{O}] = 0,05$  моль/л;  $[\text{H}_2] = 0,3$  моль/л;  $[\text{CO}_2] = 0,4$  моль/л. Вычислите концентрации всех участвующих в реакции веществ после того, как прореагировало 60%  $\text{H}_2\text{O}$ .

49. Реакция протекает по уравнению  $4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{Cl}_2(\text{г})$ . 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  $\text{HCl}$  и  $\text{O}_2$  в начале реакции?

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

51. Для реакции  $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г})$  равновесные концентрации участников составляли:  $[\text{CO}] = 0,02$  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  $\text{CO}$  в 2 раза?

52. Реакция протекает по уравнению  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{г}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$ . Определить: 1) равновесные концентрации веществ, если исходная концентрация  $\text{C}_6\text{H}_6$  составляла 4 моль/л и к моменту равновесия прореагировало 60% его количества; 2) давление газовой смеси при равновесии при  $T = 1500$  К.

53. Определить значение константы равновесия ( $K_p$  и  $K_c$ ) процесса разложения при  $T = 300$  К  $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$ , если из 2 моль  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  в реакторе объемом 20 л, к моменту равновесия разлагается 25%.

56. Реакция восстановления оксида железа (III) водородом протекает по уравнению  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{т}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{т}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ . Определить константу равновесия, если в начальный момент времени парциальное давление водорода составляло 101,3 кПа и к моменту равновесия прореагировало 25% его первоначального количества

57. В гетерогенной системе протекает реакция  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{т}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{т}) + 1/2\text{O}_2(\text{г})$   $\Delta H_{\text{xp}}^0 = 32,2$  кДж. Как повлияет на концентрацию кислорода над поверхностью твердой фазы: а) измельчение  $\text{Ag}_2\text{O}$ ; б) повышение температуры; в) создание вакуума?

58. Для реакции  $3\text{Fe}(\text{т}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{т}) + 4\text{H}_2(\text{г})$   $\Delta H_{\text{xp}}^0 = -148,4$  кДж. Указать, как изменится концентрация водорода в равновесной смеси при: а) повышении температуры; б) увеличении весового количества железа; в) введение дополнительного количества водяного пара?

59. Дана обратимая реакция:  $4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{Cl}_2(\text{г})$   $\Delta H_{\text{xp}}^0 = -112,24$  кДж. Как повлияют на равновесную концентрацию хлора следующие изменения: а) понижение температуры; б) уменьшение объема реактора; в) увеличение концентрации хлористого водорода; г) введение катализатора? Как соотносятся между собой энергия активации прямого ( $\overline{Ea}$ ) и обратного ( $\overline{Ea}$ ) процесса?

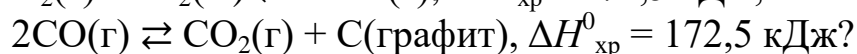
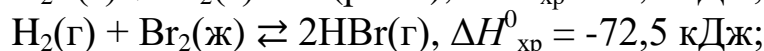
60. Для реакции  $\text{CaCO}_3(\text{т}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г})$   $\Delta H_{\text{xp}}^0 = 176,04$  кДж. Указать, как изменится равновесное давление диоксида углерода при следующих изменениях: а) понижение температуры; б) увеличение весового количества карбоната кальция; г) введение катализатора; д) измельчение имеющегося количества карбоната кальция?

61. Реакция протекает по уравнению  $\text{C}(\text{графит}) + 2\text{Cl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CCl}_4(\text{г})$ . Как повлияет на равновесную концентрацию  $\text{CCl}_4$ : а) увеличение давления в реакторе; б) измельчение графита; в) увеличение концентрации хлора?

62. Промышленный синтез карбида кальция протекает по реакции  $\text{CaO(т)} + 3 \text{C(графит)} \rightleftharpoons \text{CaC}_2(\text{т}) + 3 \text{CO(г)}$  ( $\Delta H_{\text{хр}}^0 > 0$ ). Укажите направление сдвига равновесия при а) нагревании; б) повышение давления. Как при этом изменится величина константы равновесия?

63. Окисление железа по реакции  $2\text{Fe(т)} + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{FeO(т)}$  протекает с выделением тепла. В каком направлении смещается равновесие при повышении температуры? Как при этом изменится парциальное давление кислорода и величина константы равновесия?

64. Как повлияет повышение давления и температуры на смещение равновесия следующих реакций:



65. Определить направление смещения равновесия реакции  $2\text{NO(г)} + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NOCl(г)}$ ,  $\Delta H_{\text{хр}}^0 = -73,6 \text{ кДж}$ , если общее давление в смеси повысить в 4 раза и одновременно понизить температуру на  $40^\circ\text{C}$  ( $\gamma_{\text{пр}} = 2, \gamma_{\text{обр}} = 3$ ).

66. Для следующих реакций рассчитать  $\Delta H_{\text{хр}}^0$  и определить, в каком направлении сместится равновесие при повышении температуры. Как при этом изменится величина константы равновесия и давление в равновесной смеси?

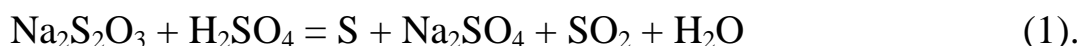
а) $\text{CaCO}_3(\text{т}) \rightleftharpoons \text{CaO(т)} + \text{CO}_2(\text{г});$	з) $\text{O}_2(\text{г}) + \text{N}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO(г)};$
б) $2\text{Mg(т)} + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{MgO(т)};$	и) $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г)};$
в) $\text{CO(г)} + \text{H}_2\text{O(г)} \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г)};$	к) $\text{PCl}_5(\text{г}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г)};$
г) $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{г)};$	м) $\text{CO(г)} + 2\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(ж)};$
д) $\text{C(графит)} + 2\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{г)};$	н) $2\text{NO(г)} + \text{Br}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NOBr(г)};$
е) $2\text{HBr(г)} + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{HCl(г)} + \text{Br}_2(\text{ж)};$	о) $2\text{CO(г)} + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{г)};$
ж) $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O(г)} \rightleftharpoons \text{CO(г)} + 3\text{H}_2(\text{г)};$	п) $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{г)}.$

## Лабораторные работы

### Опыт 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции

Цель опыта: определить константу скорости реакции тиосульфата натрия с серной кислотой.

В данном опыте исследуется реакция взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой:



В соответствии с законом действия масс скорость реакции пропорциональна концентрации реагирующего вещества. В исследуемой реакции (1) участвуют два вещества, изменяя концентрацию одного из них ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), оставляем концентрацию серной кислоты постоянной. Тогда

зависимость скорости реакции от концентрации будет описываться уравнением

$$V = k [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]^n \quad (2).$$

Задача данного опыта определить **константу скорости  $k$** . Из уравнения (2) видно, что  $k$  можно определить, измеряя скорость  $V$  для заданной концентрации  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ . О скорости реакции можно судить по времени, прошедшем от начала реакции до момента появления в объеме раствора серы (желтоватая муть).

В пять пробирок налить из бюретки по 5 мл 0,1М раствора серной кислоты. В пять пронумерованных стаканчиков (50мл) налить указанное в табл. 1 количество 0,1 М раствора тиосульфата натрия.

Провести 1 измерение: вылить в стаканчик содержимое пробирки, встряхнуть смесь и фиксировать в табл. время от начала смешения до появления мути.

Расчет концентрации  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в реакционной смеси:

Общий объём смеси в реакционном стаканчике постоянный – 10 мл, для 1 измерения: 1 мл ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) + 4 мл ( $\text{H}_2\text{O}$ ) + 5 мл ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), т.е. раствор разбавлен в 10 раз и концентрация тиосульфата в 10 раз меньше исходной и составляет – 0,01М. Расчет концентрации  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  для оставшихся измерений провести самостоятельно.

Следующие измерения времени реакции проводим аналогично, наливая в стаканчики растворы в соответствии с табл. Повторить опыт со стаканчиками 2-5 и занести данные в табл. 1.

Таблица 1

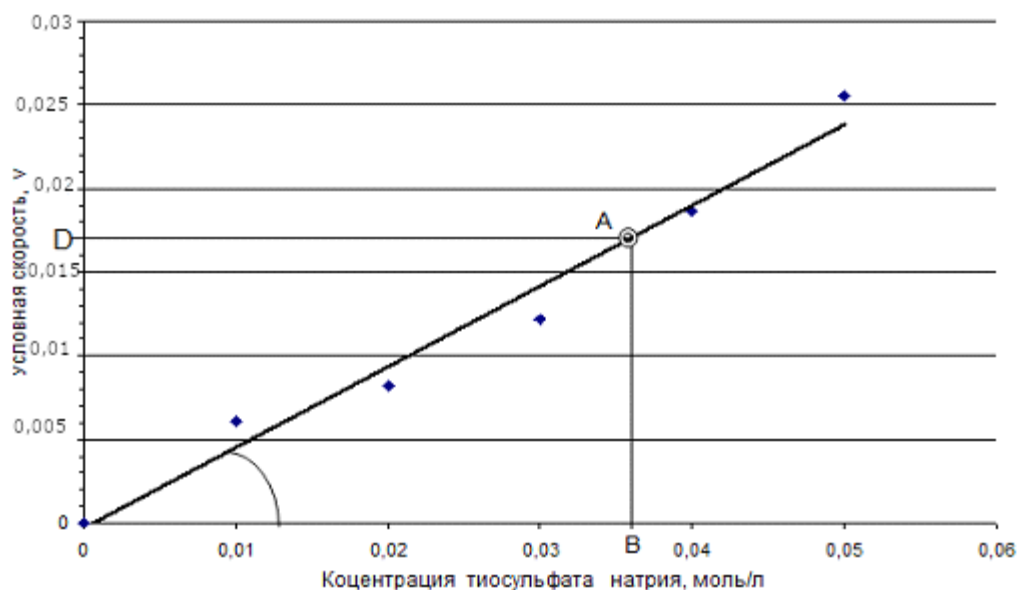
Экспериментальные данные для определения константы скорости

№ П/п	Объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , мл	Объем $\text{H}_2\text{O}$ , мл	Объем раствора $\text{H}_2\text{SO}_4$ , мл	Концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , моль/л	Время до появления мути, $\tau, c$	Условная скорость $V_{\text{усл}} = 1/\tau, c^{-1}$
1	1	4	5	0,01		
2	2	3	5			
3	3	2	5			
4	4	1	5			
5	5	0	5			

Результаты наблюдений представить в виде графика: по оси абсцисс отложить концентрацию раствора тиосульфата натрия, по оси ординат – скорость реакции ( $V$ ) рис. 4.

График выполнить на миллиметровой бумаге. После нанесения на график экспериментальных точек из табл.1 провести графическое усреднение (интерполирование) результатов (см. рис. 4). Для этого прямую линию провести *через начало координат и усреднить* расположение экспериментальных точек. В этом случае принимаем, что при нуле-

вой концентрации реакция не идет, а значит и скорость реакции равна нулю.



**Рис.4. График зависимости  $V$  реакции от концентрации тиосульфата натрия**

По тангенсу угла наклона прямой рассчитываем величину  $k$ :

$$k = \operatorname{tg}\alpha = \frac{V}{[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]} \quad (3)$$

Полученную величину  $k$  можно подставить в уравнении(2) и рассчитать значения скорости реакции при любой произвольной концентрации тиосульфата натрия.

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

В данном опыте изучается реакция твердого карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  (мрамор, известняк, мел) с раствором соляной кислоты.

Налить в две пробирки на  $\frac{1}{4}$  их объема 2М раствор соляной кислоты. Одновременно в первую пробирку бросить небольшой кусочек мела, а во вторую – такое же по объему количество порошка. Наблюдать выделение газа. В какой из пробирок реакция протекает быстрее? Объяснить наблюдаемое, записать уравнение реакции.

### **Опыт 3. Влияние катализатора на скорость химической реакции Гетерогенный катализ**

В данном опыте изучается каталитическое действие оксидов на реакцию разложения пероксида водорода.

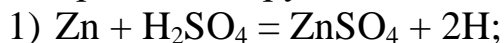
В три пробирки налить  $\frac{1}{4}$  объема 3% раствора пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Одновременно добавить небольшое количество: в первую пробирку – оксид марганца (IV) ( $\text{MnO}_2$ ), во вторую – оксид кремния (IV) ( $\text{SiO}_2$ ), в третью – оксид железа (II) ( $\text{FeO}$ ). Наблюдать реакцию разложения пероксида водорода. Выделение кислорода определить, опустив в пробирку тлеющую лучинку. Одинаково ли быстро протекает реакция в разных пробирках? Какие вещества катализируют реакцию разложения пероксида водорода? Записать уравнение реакции.

### Гомогенный катализ

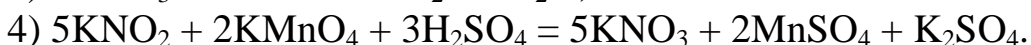
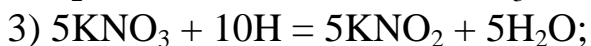
**а)** в этом опыте изучается реакция восстановления перманганата калия цинком в сернокислом растворе.

В две пробирки на  $\frac{1}{3}$  объема налить 0,5М раствор серной кислоты. В каждую пробирку бросить по кусочку цинка и добавить по 3 капли раствора перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ ). Одну пробирку оставить в качестве эталона, а в другую – добавить несколько кристаллов нитрата калия ( $\text{KNO}_3$ ) в качестве катализатора. В какой из пробирок обесцвечивание раствора происходит быстрее? Запишите суммарную реакцию.

В первой пробирке восстановление перманганата калия происходит непосредственно атомарным водородом (реакция протекает довольно медленно). Атомарный водород образуется при взаимодействии металлического цинка с раствором серной кислоты реакция 1, значительная часть которого рекомбинирует и выделяется в виде газа  $\text{H}_2$  (реакция 3).



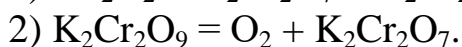
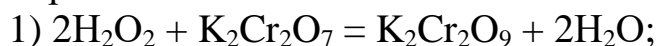
Во второй пробирке атомарный водород вначале восстанавливает в растворе ион  $\text{NO}_3^-$  до иона  $\text{NO}_2^-$ , который реагирует с перманганатом калия значительно быстрее. При этом ион  $\text{MnO}_4^-$  восстанавливается до  $\text{Mn}^{2+}$ , а ион  $\text{NO}_2^-$  вновь окисляется до  $\text{NO}_3^-$ .



**б)** в этом опыте исследуется реакция разложения пероксида водорода в присутствии раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

В пробирку поместить 2 капли концентрированного раствора пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  и добавить 1-2 капли 10% раствора бихромата калия. Наблюдать протекание реакции и объяснить изменение цвета раствора. Записать уравнение реакции.

Реакция протекает в две стадии, на первой стадии образуется неустойчивый ион  $\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}$ , который затем распадается на кислород и исходный ион бихромата:



**в) Автокатализ.** Явление автокатализа рассматривается на примере реакции взаимодействия перманганата калия и щавелевой кислоты в сернокислом растворе:



Приготовить разбавленный раствор перманганата калия, для чего в пробирку налить 1–2 капли раствора  $\text{KMnO}_4$  и добавить дистиллированную воду до получения раствора бледно-розового цвета. Далее, в другую пробирку налить 2 мл этого раствора и добавить по 1 мл растворов серной и щавелевой кислот. Отметьте время обесцвечивания раствора. Затем, в эту же пробирку добавить еще 2 мл приготовленного раствора перманганата калия. Также заметить время исчезновения окраски.

Сделайте вывод, в каком случае раствор обесцвечивается быстрее и какую функцию в реакции играет сульфат марганца. Для подтверждения своих выводов опыт повторите, предварительно добавив в раствор  $\text{KMnO}_4$  1-2 кристаллика соли сульфата марганца.

#### Опыт № 4. Влияние температуры на скорость химической реакции

Цель опыта: исследовать влияние температуры на скорость реакции тиосульфата натрия с серной кислотой

Для каждой температуры проводят по 3 измерения. В 3 пронумерованные пробирки при помощи бюретки налить по 5 мл 0,05М раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , в 3 другие по 5 мл 0,05 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Все измерения проводятся в водяной бане (стеклянный стакан, заполненный водой заданной температуры). Первая серия опытов проводится при  $t = 16^\circ\text{C}$ , для этого готовят водяную баню, добавляя к воде лед. Помешают все 6 пробирок в водяную баню и выдерживают 2 минуты, затем вынимают 1 пробирку с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и приливают к раствору  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , измеряя время реакции. Окончанием реакции считают момент помутнения раствора (выпадения серы). Повторяют опыт с оставшимися 2 пробирками.

Вторую серию опытов проводят при  $t = 26^\circ\text{C}$ , для этого в водяную баню добавляют горячую воду. Повторно по 3 пробирки заполняют раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и серной кислоты, помещают в водяную баню, термостатируют 2 минуты при  $26^\circ\text{C}$  и проводят 3 измерения времени реакции, данные заносят в табл. 2.

Далее с интервалом в  $10^\circ\text{C}$  проводят опыты еще для четырех температур.

## Экспериментальные данные для определения энергии активации

№ опыта	Температура		Время реакции $\tau$ , с	Скорость ( $1/\tau_{cp}$ ) $V$ , с <sup>-1</sup>	Темпер. коэфф. $\gamma$	Константа скорости $k$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	Расчет $E_a$ по графику		
	$t$ , °С	$T$ , К					$V$ , с <sup>-1</sup>	$\ln V$	$1/T$
1	16		$\tau_1$						
			$\tau_2$						
			$\tau_3$						
			$\tau_{cp}$						
2	26								
6	66								
					$\gamma_{cp}$				

Для каждой температуры рассчитать среднее время реакции ( $\tau_{cp}$ ) и относительную скорость реакции ( $V$ ).

Далее по экспериментальным данным рассчитать температурный коэффициент ( $\gamma$ ), константу скорости ( $k$ ), величину энергии активации ( $E_a$ ) по формуле (3)-(5) соответственно.

Значения температурного коэффициента данной реакции для каждой пары из двух температур вычислить по формуле

$$\gamma = \frac{V_{(T+10)}}{V_T} \quad (3)$$

После этого, исходя из полученных значений температурного коэффициента, вычислить его среднее значение.

$$k = \frac{V}{[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]} \quad (4)$$

Построить график зависимости скорости  $V$  (ось ординат) от температуры (ось абсцисс).

Построить график зависимости логарифма скорости реакции  $\ln V$  от обратной величины абсолютной температуры  $1/T$  (см. рис.2), по графику определить тангенс угла наклона и вычислить энергию активации  $E_a = -R \operatorname{tg} \alpha$ .

Для каждой пары из двух температур вычислить значение энергии активации, используя формулу

$$E_a = \frac{2,3RT_1T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1}, \quad (5)$$

где  $E_a$  – энергия активации, Дж/моль;  $T$  – температура реакции, К;

$k_1, k_2$  – константа скорости, с<sup>-1</sup> при  $T_1$  и  $T_2$ ;

$R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К.

Исходя из шести полученных значений энергии активации, вычислить ее среднее значение. Сравнить значения энергии активации, полученные расчетным и графическим способом.

### **Опыт №5. Химическое равновесие и его смещение**

#### **Влияние изменения концентрации на смещение равновесия.**

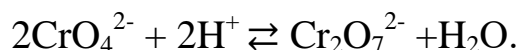
а) классическим примером обратимой реакции является взаимодействие между хлоридом железа (III) и роданидом калия. Образующийся в результате реакции раствор роданида железа  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  обладает красным цветом, интенсивность которого зависит от его концентрации. Смещение равновесия легко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

В стаканчик на 50мл налить на  $\frac{1}{2}$  объема дистиллированной воды и добавить по 2 капли насыщенных растворов  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{KCNS}$ . Окрашенный в красный цвет раствор разлить поровну в 4 пробирки.

Первую пробирку оставить в качестве эталона, во вторую добавить 2 капли насыщенного раствора  $\text{FeCl}_3$ , в третью – 2 капли насыщенного раствора  $\text{KCNS}$ , а в четвертую добавить несколько кристаллов  $\text{KCl}$ . Сравнить цвета образовавшихся растворов с эталоном и объяснить смещение равновесия.

Составить уравнение реакции и записать выражение константы химического равновесия ( $K_c$ ).

б) в растворах солей хрома (хромата и дихромата) существует равновесие:



Раствор, содержащий хромат ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$ , имеет желтую окраску, а раствор бихромат ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  – оранжевую. Изменение концентрации ионов водорода  $\text{H}^+$  смещает это равновесие в ту или другую сторону.

В пробирку налить на  $\frac{1}{5}$  объема раствор хромата калия ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ). К этому раствору по каплям добавлять концентрированную серную кислоту и наблюдать изменение окраски. Затем к полученному раствору добавить по каплям раствор концентрированной щелочи ( $\text{NaOH}$ ) и снова наблюдать появление исходного цвета.

Записать полное уравнение реакции.

**Влияние температуры на химическое равновесие.** В пробирку налить 2-3мл 1М раствор гидроксида аммония ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Добавить 1 каплю фенолфталеина и наблюдать появление малиновой окраски. Пробирку нагреть над пламенем горелки, а затем охладить. Наблюдать исчезновение и появление вновь малинового окрашивания раствора. Сделать вывод о влиянии температуры на смещение равновесия реакции диссоциации гидроксида аммония. Какой тепловой эффект этой реакции?

Таблица 3

## Варианты домашних заданий

№ варианта	1	2	3	4	5
	зДМ	$V=f(T), E_a$	$K_p$	Равновесные конц	Принцип Л Ш
1	1(10)	10	21(14)	30	57
2	1(11)	11	21(13)	31	58
3	1(12)	12	21(12)	32	59
4	1(14)	13	21(11)	33	60
5	1(15)	14	21(10)	34	61
6	1(16)	15	21(1)	35	62
7	1(17)	18	21(2)	36	63
8	1(18)	19	21(3)	37	64
9	1(19)	20(8)	21(4)	38	65
10	1(20)	20(7)	21(5)	39	66 (а,з)
11	1(2)	20(6)	21(6)	40	66 (б,и)
12	1(3)	20(5)	21(7)	41	66 (в,д)
13	1(4)	20(4)	21(8)	42	66 (г,е)
14	1(5)	20(3)	21(9)	43	66(ж,к)
15	1(6)	20(2)	22	44	66(м,о)
16	1(7)	20(1)	23	45	66(а,н)
17	1(8)	16	24(1)	46	66 (д,к)
18	1(9)	17	29	47	60
19	1(1)	20(9)	30	48	57
20	2	20(8)	31	49	52
21	3	19	32	50	63
22	4	18	28	51	58
23	5	15	24(2)	52	65
24	6	20(1)	24(3)	53	54
25	7	14	24(4)	54	64
26	8	13	24(5)	55	66 (а,з)
27	9	20(2)	24(6)	56	55
28	1(20)	10	24(7)	44	66 (ж,к)
29	1(10)	12	24(8)	40	66 (м,о)
30	1(5)	11	24(9)	37	61