

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ УЧЕБНО-НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

Заочная школа
ХИМИЧЕСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

10 класс
Задание №1
Химическое равновесие

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ ЗАДАНИЯ

Приступая к выполнению задания, внимательно прочтите методические указания. Попробуйте самостоятельно решить задачи указанные в качестве примера. Сравните свой ход решения с решением в задании.

Работа должна быть выполнена в ученической тетради в клетку.

Обязательно пишите краткое условие задачи, а затем ее решение. Указывайте номера задач – они должны совпадать с теми, которые указаны в задании. Обязательно оставляйте поля для замечаний преподавателя.

На обложке тетради нужно указать:

1. Отделение (химическое).
2. Тему и номер задания.
3. Класс, в котором Вы учитесь в Заочной школе.
4. Индекс почтового отделения по месту жительства.
5. Ваш подробный домашний адрес, телефон (с кодом города), e-mail.
6. Фамилию, имя, отчество.

Убедительно просим оформлять обложку по указанному образцу.

Работу отсылать:

● только простой бандеролью. В тетрадь нужно вложить листок бумаги размером 6х10 см, с написанным на нем Вашим адресом (мы наклеим его на конверт, когда будем отсылать ответ).

● или в электронном виде по e-mail: distant@sesc.nsu.ru или zfmsch@yandex.ru
(необходимо получить подтверждение, что Ваша работа получена!)

Подробная информация (в т.ч. требования к оформлению работ в электронном виде) – на сайте ЗШ СУНЦ НГУ: <http://zfmsch.nsu.ru>

Тел./факс: (383)- 363-40-66, 339-40-66

Наш адрес: Заочная школа СУНЦ НГУ

ул. Пирогова, 11 (Ляпунова, 3), Новосибирск-90, 630090

E-mail: distant@sesc.nsu.ru, (zfmsch@yandex.ru)

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ

Понятие равновесия - одно из наиболее важных в химии. Уже давно было замечено, что реакции не всегда приводят к полному расходованию исходных веществ. Это объясняется тем, что по мере накопления продукты реакции вступают между собой во взаимодействие, приводящее к образованию исходных веществ. Пусть, например, вещества А и В реагируют между собой с образованием веществ С и D.



Со своей стороны, вещества С и D способны реагировать так, что протекает обратная реакция с образованием исходных веществ А и В.



Совокупность реакций (1) и (1') дает обратимый (равновесный) процесс.



Предположим, что реакции (1) и (1') являются элементарными (одностадийными). В этом случае скорость данных реакций равна произведению констант скорости реакций на концентрации реагирующих веществ.

$$\text{Для реакции (1) } W = k \cdot [A] \cdot [B]$$

$$\text{Для реакции (1') } W' = k' \cdot [C] \cdot [D] \quad (3)$$

Здесь k и k' - константы скорости реакций (1) и (1') соответственно, $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ - концентрации реагирующих веществ.

Если в начальный момент времени в реакционной смеси присутствуют только вещества А и В, то с течением времени концентрации $[A]$ и $[B]$ будут уменьшаться, а концентрации $[C]$ и $[D]$ - увеличиваться. В результате, как следует из уравнения (3), скорость реакции (1') - W' будет увеличиваться во времени, а скорость реакции

(1) - уменьшаться. По прохождению некоторого периода времени t^* происходит выравнивание скоростей прямой и обратной реакции:

$$W = W' \quad (4)$$

Уравнение (4) выражает условие химического равновесия. равновесие является подвижным, или динамическим, так как скорости прямой и обратной реакций не равны нулю. Концентрации всех реагирующих веществ $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ - в состоянии равновесия принимают значения, которые далее остаются постоянными при неизменных внешних условиях (давлении и температуре). Действительно, как следует из уравнения (3), W - есть скорость расходования веществ А и В, а W' - скорость их образования; так как $W = W'$, то суммарная скорость накопления веществ А и В $W' - W = 0$. Аналогично для веществ С и D.

Подставляя выражение (3) в (4), получим

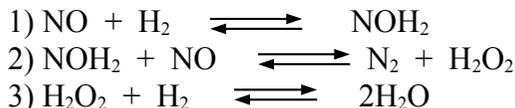
$$k \cdot [A] \cdot [B] = k' \cdot [C] \cdot [D], \text{ или}$$

$$\frac{k}{k'} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = K \quad (5)$$

Так как k и k' не зависят от концентрации реагирующих веществ, то и K не зависит от концентраций и называется константой равновесия процесса (2) (Черта над концентрациями веществ в уравнении (5) обозначает, что эти концентрации относятся к равновесному состоянию). Величина K определяет, таким образом, соотношение между концентрациями реагентов в условиях равновесия.

Мы предполагали, что реакции (1) и (1') являются элементарными. Рассмотрим пример многостадийного равновесного процесса.

Пример. Механизм восстановления NO водородом состоит из трех стадий:



Здесь мы не можем вывести выражение для константы равновесия итоговой реакции через равенство скоростей прямой и обратной реакций, так как процесс является сложным, и выражения для скоростей будут зависеть от механизма.

Если предположить, что каждая стадия процесса обратима, то можно записать выражения для констант равновесия каждой элементарной стадии:

$$K_1 = \frac{[\overline{\text{NOH}_2}]}{[\overline{\text{NO}}] \cdot [\overline{\text{H}_2}]}$$

$$K_2 = \frac{[\overline{\text{N}_2}] \cdot [\overline{\text{H}_2\text{O}_2}]}{[\overline{\text{NOH}_2}] \cdot [\overline{\text{NO}}]}$$

$$K_3 = \frac{[\overline{\text{H}_2\text{O}}]^2}{[\overline{\text{H}_2\text{O}_2}] \cdot [\overline{\text{H}_2}]}$$

Заметим, что произведение констант

$$K_1 K_2 K_3 = \frac{[\overline{\text{N}_2}] \cdot [\overline{\text{H}_2\text{O}}]^2}{[\overline{\text{NO}}]^2 \cdot [\overline{\text{H}_2}]^2}$$

является постоянной величиной и не содержит концентраций промежуточных веществ, а только концентрации реагентов, содержащихся в итоговом уравнении реакции.

Чтобы записать выражение для константы равновесия любого (в том числе и многостадийного) процесса, в числителе нужно поставить произведение концентраций продуктов реакции в степенях равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам, а в знаменателе - аналогичное произведение концентрации исходных веществ.

Для реакций с участием газов K удобно выражать через парциальные давления газов. Действительно, как следует из закона Менделеева-Клайперона:

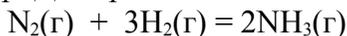
$$P_A \cdot V = n_A \cdot RT,$$

где n_A – число молей газа, а P_A – его парциальное давление, R – газовая постоянная ($R = 8.31$ Дж/К·моль).

Тогда,

$$P_A = RT \cdot n_A / V = RT \cdot [A].$$

Пример. Дана реакция



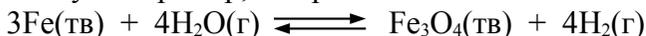
Выразим K через молярные концентрации и парциальные давления газов

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 \cdot [N_2]} = \frac{(\overline{P_{NH_3}}/RT)^2}{(\overline{P_{H_2}}/RT)^3 \cdot (\overline{P_{N_2}}/RT)} = (RT)^2 \cdot \frac{\overline{P_{NH_3}}^2}{\overline{P_{H_2}}^3 \cdot \overline{P_{N_2}}}$$

Здесь, как и ранее чертой сверху обозначены равновесные давления или концентрации. Так как T неизменна, $(RT)^2$ можно внести в константу. Получим новую константу равновесия, выраженную через парциальные давления газов:

$$K_p = \frac{K}{(RT)^2} = \frac{\overline{P_{NH_3}}^2}{\overline{P_{H_2}}^3 \cdot \overline{P_{N_2}}}$$

Если в процессе реакции участвуют твердые вещества, то их концентрации в ходе реакции не меняются и их можно включить в константу. Например, для реакции

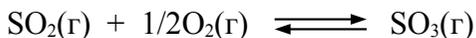


константа равновесия запишется так

$$K = \frac{[H_2]^4}{[H_2O]^4} \quad \text{или} \quad K_p = \frac{\overline{P_{H_2}}^4}{\overline{P_{H_2O}}^4}$$

Задачи

1. Запишите выражения для констант равновесия следующих реакций:
 - а) $CO_2(g) + 2NH_3(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(NH_2)_2(тв);$
 - б) $CN^-(aq) + H_2O \rightleftharpoons HCN(aq) + OH^-(aq);$
ақ – обозначает частицу в водном растворе.
2. Для реакции



в условиях равновесия общее давление смеси газов составляет 1.132 атм. и парциальные давления SO_2 и SO_3 равны соответственно 0.053 и 1.053 атм. Определите K_p .

3. В первом эксперименте аммиак, азот и водород находятся в состоянии равновесия при 298 К. Анализ показал, что парциальные давления газов составляют в атмосферах:

$$P^1(\text{H}_2) = 0.05 \quad P^1(\text{N}_2) = 0.08 \quad P^1(\text{NH}_3) = 2.60.$$

Во втором эксперименте, проведенном при той же температуре, в состоянии равновесия были определены только давления аммиака и водорода:

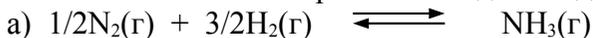
$$P^2(\text{H}_2) = 1.53 \quad P^2(\text{NH}_3) = 0.50.$$

Определите величину парциального давления азота во втором эксперименте.

4. Дана константа равновесия для реакции синтеза аммиака при 400°C, записанной в следующем виде:



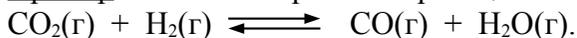
Рассчитать константы равновесия для следующих реакций:



РАВНОВЕСНЫЙ СОСТАВ

Как уже было показано выше, равновесное состояние системы характеризуется постоянством концентраций всех частиц в системе (то есть постоянным составом). Соотношение между концентрациями в состоянии равновесия задается константой равновесия (см. уравнение 5). Но знания только одной константы K недостаточно для определения всех равновесных концентраций. Так как, например, в уравнении (5) мы имеем четыре неизвестных: $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$. Кроме константы равновесия для расчета равновесного состава необходимо знать начальные концентрации реагирующих веществ, а также стехиометрию реакции.

Пример. В системе протекает реакция



При температуре 850°C константа равновесия $K_p = 1$. Чему будут равны парциальные давления в системе, когда она достигнет равновесия, если в начальный момент времени $P^0(\text{H}_2) = 0.3$ атм., $P^0(\text{CO}) = 0.4$ атм.?

Решение.

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}} = 1$$

Из стехиометрии реакции видно, что уменьшение парциального давления $P(\text{CO}_2)$ на x атм. сопровождается уменьшением $P(\text{H}_2)$ на x атм. и увеличением $P(\text{CO})$ и $P(\text{H}_2\text{O})$ на x атм. Тогда, если при установлении равновесия парциальное давление $P(\text{CO}_2) = P^0(\text{CO}_2) - x$, то парциальные давления остальных компонентов смеси будут

$$P(\text{H}_2) = P^0(\text{H}_2) - x$$

$$P(\text{CO}) = x$$

$$P(\text{H}_2\text{O}) = x$$

Подставим значения парциальных давлений в выражение для константы равновесия:

$$1 = K_p = x^2 / (P^0(\text{H}_2) - x)(P^0(\text{CO}_2) - x)$$

Подставив численные значения, получаем уравнение относительно x :

$$x^2 = P^0(\text{H}_2) \cdot P^0(\text{CO}_2) - (P^0(\text{H}_2) + P^0(\text{CO}_2)) \cdot x + x^2,$$

откуда $x = 0.17$ атм.

Окончательно, парциальные давления компонентов при равновесии:

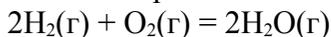
$$P(\text{CO}_2) = 0.4 - 0.17 = 0.23 \text{ атм.}$$

$$P(\text{H}_2) = 0.3 - 0.17 = 0.13 \text{ атм.}$$

$$P(\text{CO}) = 0.17 \text{ атм.}$$

$$P(\text{H}_2\text{O}) = 0.17 \text{ атм.}$$

Следует отметить, что постоянство состава в системе не обязательно указывает на наличие истинного состояния равновесия. Например, смесь H_2 и O_2 при комнатной температуре не претерпевает никаких изменений, но тем не менее не является равновесной. Взаимодействие H_2 и O_2 при комнатной температуре протекает чрезвычайно медленно. Введение в систему катализатора или инициация процесса поджиганием приводит к быстрому установлению равновесия:



причем равновесие сильно смещено в сторону образования воды.

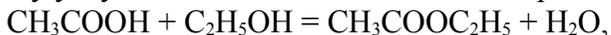
Задачи

5. Хлорид фосфония диссоциирует по реакции:



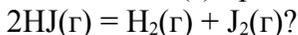
В эксперименте 1 моль PH_4Cl частично разлагается в 5 л колбе, и парциальное давление PH_3 оказывается равным 5 атм. Вычислите константу равновесия реакции диссоциации.

6. 1 моль уксусной кислоты смешивают с 1 моль этилового спирта при 25°C . После достижения равновесия титрование раствором щелочи показало, что равновесная смесь содержит 0.333 моля уксусной кислоты. Рассчитать константу равновесия реакции между уксусной кислотой и этиловым спиртом:

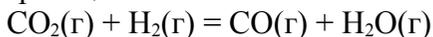


выразив концентрацию в мольных долях.

7. Когда 1 моль газообразного йодистого водорода помещают в закрытую колбу объемом 1 л при 225°C , он диссоциирует с образованием 0.182 моля водорода и такого же количества газообразного йода. Каково значение констант равновесия K и K_p диссоциации $\text{HI}(\text{г})$ при этой температуре



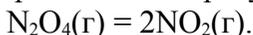
8. Для реакции



при 850°C константа равновесия $K_p = 1$. Определить равновесный состав, образующийся после смешения 1 моль CO_2 и 2 моль H_2 .

9. 10 г карбоната кальция помещают в сосуд емкостью 10 л и нагревают до 800°C . Константа равновесия реакции разложения при данной температуре $K_p = 0.22$ атм. Сколько граммов неразложившегося исходного вещества останется при достижении системой равновесия,

10. При 55°C и общем давлении 1 атм. средний молекулярный вес частично диссоциированного N_2O_4 равен 61.2 г/моль. Рассчитать K_p при этой температуре для реакции



НАПРАВЛЕНИЕ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ. СМЕЩЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ.

Величина константы равновесия показывает, в сторону образования каких веществ смещено равновесие. Например, если для реакции



$K > 1$, то в равновесном состоянии $[C] \cdot [D] > [A] \cdot [B]$. В том случае, если исходные вещества взяты в стехиометрических количествах ($[A]^0 = [B]^0$, откуда следует $[A]_{\text{равн}} = [B]_{\text{равн}}$ и $[C]_{\text{равн}} = [D]_{\text{равн}}$), то $[C] = [D] > [A] = [B]$, то есть равновесие смещено в сторону продуктов. Если же $K < 1$, то равновесие будет смещено в сторону реагентов (образования веществ А и В). Константа равновесия для реакции (2) уже записывалась ранее (см. выражение 5). Введем понятие произведения реакции:

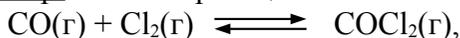
$$\Pi = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad (7)$$

Выражение произведения реакции (7) через концентрации выглядит аналогично выражению для константы равновесия, но в (7) стоят произвольные концентрации реагентов (выбранные, например, в начальный момент времени), а в выражении для константы равновесия – равновесные. Если для системы известны начальные концентрации реагирующих веществ и константа равновесия, то можно определить направление реакции в такой системе. Для этого нужно сравнить произведение реакции в начальный момент времени и константу равновесия. Если $\Pi > K$, то это будет означать, что концентрации веществ С и D больше своих равновесных значений, а концентрации А и В меньше. При стремлении такой системы к равновесию концентрации [С] и [D] будут уменьшаться, а концентрации [А] и [В] – увеличиваться до своих равновесных значений, то есть реакция (2) будет идти справа налево.

Если $\Pi < K$, реакция пойдет слева направо.

Если $\Pi = K$, система будет находиться в равновесии.

Пример. Имеется реакция

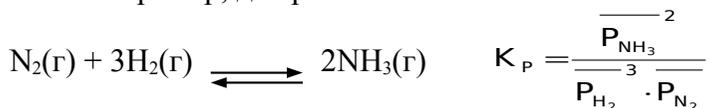


при 300°C. Константа равновесия $K_p = 2 \text{ атм}^{-1}$. В каком направлении будет протекать реакция, если в начальный момент времени парциальные давления всех компонентов равны 1 атм.

Решение. Произведение реакции равно 1 атм^{-1} . $\Pi < K$, значит реакция пойдет в сторону образования COCl_2 .

Из выражения для константы видно, как надо изменить концентрационные условия, чтобы сместить равновесие в ту или иную сторону. Увеличение концентрации продуктов в равновесной смеси (добавка к ней некоторого количества С или D), приводит к тому, что Π становится больше K и равновесие (2) смещается влево. При увеличении концентрации реагентов А или В $\Pi < K$ – равновесие смещается вправо.

Для обратимых процессов, идущих с участием газов, изменение общего (суммарного) давления также может привести к смещению равновесия. Например, для равновесия



Если в системе установилось равновесие, то $\Pi = K_p$. При увеличении давления в два раза парциальное давление каждого компонента тоже увеличится в два раза.

Тогда

$$\Pi = \frac{(2\overline{P_{\text{NH}_3}})^2}{2\overline{P_{\text{N}_2}} \cdot (2\overline{P_{\text{H}_2}})^3} = \frac{4}{2 \cdot 8} \cdot \frac{(\overline{P_{\text{NH}_3}})^2}{\overline{P_{\text{N}_2}} \cdot (\overline{P_{\text{H}_2}})^3} = \frac{1}{4} K_p$$

и $\Pi < K_p$, то есть равновесие сместится вправо.

Все эти примеры могут быть обобщены принципом Ле-Шателье:

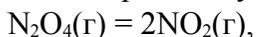
При изменении условий реакция в равновесной системе происходит так, что бы компенсировать эти изменения.

Действительно, при увеличении концентрации одного из компонентов в равновесной смеси реакция идет в сторону его расходования. При увеличении общего давления газовые реакции идут в сторону уменьшения числа объемов газа (в примере с синтезом аммиака при увеличении общего давления равновесие реакции

смещается вправо, так как при этом из четырех объемов газа – трех H_2 и одного N_2 образуется два объема аммиака).

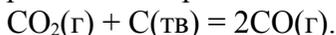
Задачи

11. В системе при 25°C установилось равновесие



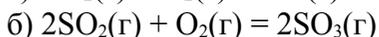
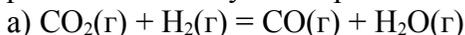
так, что $P(\text{N}_2\text{O}_4) = 1.84$ атм., $P(\text{NO}_2) = 0.51$ атм. Рассчитайте константу равновесия K_p и произведение реакции для равновесной смеси. В какую сторону сместится равновесие после увеличения общего давления в два раза? Рассчитайте константу равновесия и произведение реакции сразу после увеличения давления.

12. В системе при 300°C и общем давлении 30 атм. осуществляется равновесная реакция



Содержание CO_2 в равновесной газовой смеси составляет 17%. Рассчитать величину K_p . Чему будет равно произведение реакции если общее давление уменьшить до 10 атм.? В какую сторону пойдет реакция?

13. Как повлияет изменение общего давления на положение равновесия следующих реакций:

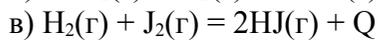
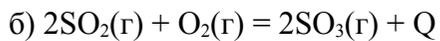


14. Все приведенные ниже системы находятся в состоянии равновесия. Как изменятся равновесные количества каждого из веществ систем при введении в них следующих реагентов.

Система	Реагент
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{г}) = \text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$	$\text{H}_2(\text{г})$
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{AgCl}(\text{тв})$	$\text{AgCl}(\text{тв})$
$\text{PbSO}_4(\text{тв}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) = \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ водный раствор

15. Исходя из принципа Ле-Шателье, объясните, в какую сторону сместится равновесие следующих реакций при повышении температуры.





Составитель: канд. хим. наук Костин Г.А.

Подписано к печати 22.06.12

Офсетная печать

Уч. изд.л.0,75

Формат 60x84/16

Тираж 300 экз.

© Специализированный учебно-научный центр НГУ, 2012