

**Міністерство освіти і науки України
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ДНІПРОВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»**

ХІМІЧНА КІНЕТИКА І РІВНОВАГА

Методичні рекомендації

до самостійного вивчення теми з дисципліни
“Теоретичні основи процесів горіння, хімічна кінетика”
студентами спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

Дніпро
2020

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ДНІПРОВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»



ГЕОЛОГОРОЗВІДУВАЛЬНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра хімії

ХІМІЧНА КІНЕТИКА І РІВНОВАГА

Методичні рекомендації

до самостійного вивчення теми з дисципліни
“Теоретичні основи процесів горіння, хімічна кінетика”
студентами спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

Дніпро
НТУ «ДП»
2020

Светкіна О.Ю.

Хімічна кінетика і рівновага. Методичні рекомендації до самостійного вивчення теми з дисципліни “Теоретичні основи процесів горіння, хімічна кінетика” студентами спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія / О.Ю. Светкіна, О.Б. Нетяга, Г.В. Тарасова ; М-во освіти і науки України, НТУ «Дніпровська політехніка». – Дніпро: НТУ «ДП», 2020. – 35 с.

Автори:

О.Ю. Светкіна, проф. (розділ 1,2);

О.Б. Нетяга, ст. викл. (розділ 3);

Г.В. Тарасова, асистент (розділ 4).

Затверджено методичною комісією спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія (протокол № 2 від 10.02 2020 р.) за поданням кафедри хімії (протокол № 7 від 03.02 2020 р.).

Розглянуто основні теоретичні положення теми «Хімічна кінетика і рівновага», використання їх для процесів дисоціації, гідролізу, тощо та наведено приклади розв’язання типових задач.

Відповідальна за випуск завідувач кафедри хімії, проф., д-р техн. наук,
О.Ю. Светкіна.

ХІМІЧНА КІНЕТИКА І РІВНОВАГА

1. ХІМІЧНА КІНЕТИКА

1.1. Основні поняття

Система – виокремлена частина навколишнього світу. В хімії під нею розуміють суміш речовин (які зазвичай реагують між собою), що знаходяться в певному об'ємі. Система буває **гомогенною** (однорідною) або **гетерогенною**, яка має дві і більше складових з різними за фізичними та хімічними властивостями, відділених одна від одної поверхнею поділу. Прикладом гомогенних систем можуть бути суміш газів, розчин цукру або солі у воді; гетерогенних – дві рідини, що не змішуються, глина, збовтана з водою, суміш сажі з порошком крейди та ін.

Система, в якій здійснюється перебіг хімічних реакцій, сама собою прагне до стану хімічної рівноваги. Це пояснюється тим, що в процесі реакції збільшується концентрація продуктів, що створює умови, за яких можлива реакція у зворотному напрямку. Такі реакції називаються **зворотними**. Реакція, котра відбувається зліва направо (згідно з записом рівняння), називається **прямою**, а та, що триває справа наліво – **зворотною**.

Хімічні реакції відбуваються з різною швидкістю: певні – майже миттєво, інші – протягом хвилин і годин, а деякі – продовж доби, місяців або навіть років.

Важливо знати, як прудко йде перебіг хімічних реакцій, а також розуміти, які фактори зумовлюють їх швидкість.

Галузь хімії, що вивчає швидкість перебігу хімічних реакцій та параметри, від яких вона залежить, називається **кінетикою**. Найбільш важливими з цих параметрів є концентрація компонентів, температура й тиск у системі.

1.2. Швидкість хімічних реакцій

Швидкість хімічних реакцій вимірюється зміною концентрації реагуючих речовин за одиницю часу й виражається зменшенням молярної концентрації за секунду ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$).

На рис. 1 схематично зображено зміну концентрації вихідних речовин і продуктів реакції за часом. До кривих змін концентрації проведені дотичні (1, 2, 3, 4) для визначення швидкості прямої і зворотної реакцій. Оскільки тангенс кута нахилу дотичної до кривої зміни концентрації за часом визначає миттєву швидкість відповідного процесу, то з рис.1 видно, що швидкість прямої реакції з часом зменшується, а зворотної – зростає.

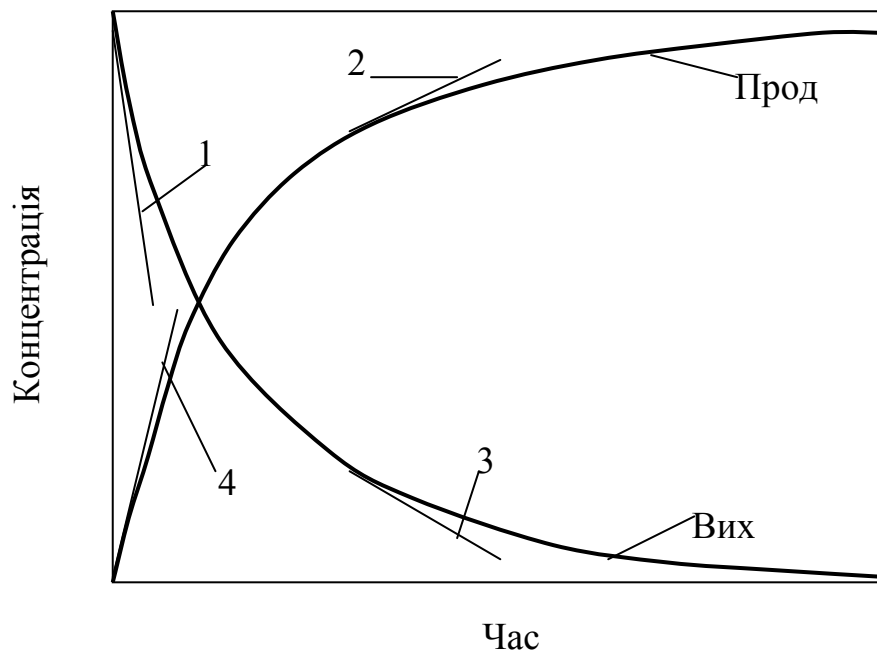


Рис. 1. Залежність концентрації вихідних речовин (Вих) і продуктів реакції (Прод) від часу

Швидкість хімічних реакцій в гомогенній системі залежить від природи і стану реагуючих речовин, їхньої концентрації, температури системи і каталізатора. Якщо хід реакції відбувається в розчині, то від властивостей розчинника також.

1.3. Залежність швидкості реакцій від концентрації реагуючих речовин

Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин описується **законом дії мас**: *швидкість хімічної реакції v при постійній температурі прямо пропорційна добутку молярних концентрацій речовин, що реагують.*

Для процесу



швидкість прямої реакції v має вираз

$$v = k [A] [B], \quad (2)$$

де k – константа швидкості реакції; $[A]$ – молярна концентрація речовини A ; $[B]$ – молярна концентрація речовини B .

Для реакції



вираз швидкості ускладнюється, тому реакцію в цьому випадку можна записати таким чином:



тоді
$$v = k [A] [A] [B] [B] [B] = k [A]^2 [B]^3. \quad (4)$$

Отже, в рівнянні швидкості хімічного процесу (4) концентрація кожної речовини записується у степені, що дорівнює стехіометричному коефіцієнту.

Константа швидкості k дорівнює швидкості реакції, якщо концентрації кожної з реагуючих речовин становлять 1 моль/л. Константа швидкості залежить від природи речовин, що реагують і не залежить від їхньої концентрації.

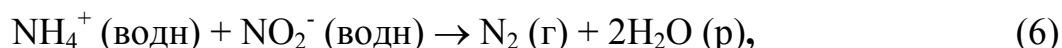
Вирази, подібні до (2) і (4), що пов'язують швидкість реакції з концентрацією реагентів, називаються **рівняннями швидкості**, або **кінетичними рівняннями реакції**.

Рівняння швидкості для більшості реакцій мають загальний вигляд:

$$\text{швидкість} = k [\text{реагент 1}]^n \cdot [\text{реагент 2}]^m. \quad (5)$$

Показники n і m у виразі (5) визначають порядок реакції для кожного з реагентів, а їхня сума називається **повним порядком реакції**.

Наприклад:



окремий випадок – швидкість прямої реакції

$$v = k [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{NO}_2^-]. \quad (7)$$

Для реакції (6) рівняння швидкості (7) містить концентрацію NH_4^+ у першому ступені. Отже, ця реакція має перший порядок за NH_4^+ , такий самий порядок вона має за NO_2^- . Повний порядок цієї реакції дорівнює двом.

Більшість реакцій має нульовий, перший або другий порядки. Проте існують також з дробовим і навіть негативним порядком. Якщо реакція має нульовий порядок за якимось з реагентів, то зміна його концентрації не впливає на швидкість реакції, доки не витратиться весь реагент. Коли вона має перший порядок за деяким з реагентів, то її швидкість прямо пропорційна його концентрації. При подвоєнні концентрації реагенту подвоюється й швидкість реакції і т. п. Якщо реакція має другий порядок за певним реагентом, то

подвоєння його концентрації викликає зростання швидкості реакції в $2^2 = 4$ рази, а збільшення її втричі викликає зростання швидкості в $3^2 = 9$ разів. Тобто, порядок реакції – типowo експериментальна величина, що вказує на характер залежності швидкості реакції від концентрації. Порядок реакції не можна ототожнювати з її **молекулярністю**.

Молекулярність реакції визначається числом молекул, що одночасно зіштовхуються і призводять до хімічних перетворень. Взаємодії подібного роду носять назву **елементарного акту хімічного перетворення**. Варто підкреслити, що молекулярність і порядок реакції – різні поняття. Числові значення їх можуть співпадати лише в елементарних актах хімічних перетворень.

1.4. Рівняння швидкості, що включають час і концентрацію

Рівняння швидкості (5) показують, як змінюється швидкість реакції при зміні концентрації реагентів. Від них можна перейти до рівнянь, що виражають концентрацію реагентів або продуктів у будь-який час перебігу реакції. Математично такий перехід здійснюється шляхом інтегрування диференціальних рівнянь швидкості типу (5). Перехід до рівнянь із залежністю від часу розглянемо на прикладі двох найпростіших виразів швидкості – реакцій повного першого і повного другого порядків.

1.4.1. Реакції першого порядку

На прикладі реакції першого порядку розглянемо розкладання перекису водню у водному розчині, а саме:



З одного боку, швидкість реакції у відповідності до (5) для реакції (8) пропорційна концентрації реагенту (H_2O_2), а з другого – швидкість реакції є зміною (зменшенням) концентрації речовини за деякий проміжок часу τ , тобто:

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = kC,$$

звідси після поділу змінних і інтегрування знаходимо:

$$\int -k d\tau = \int \frac{dC}{C},$$

$$\ln C = -k\tau + \text{const}. \quad (9)$$

Використовуючи початкові умови: $\tau = 0$, $C = a$, знаходимо значення $const$ у (9), а саме: $\ln a = 0 + const$, або $const = \ln a$. Отже, вираз (9) перетворюється у

$$\ln C = -k\tau + \ln a,$$

а розв'язуючи рівняння відносно k , одержимо

$$k\tau = \ln a - \ln C, \text{ тобто } k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{C}, \text{ або}$$

$$k = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{a}{C}. \quad (10)$$

Значення для константи швидкості з рівняння (10) можна виразити і через концентрацію одержуваних продуктів:

$$k = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{a}{a-x} \quad (11)$$

1.4.2. Період напівперетворення

Періодом напівперетворення реакції $\tau_{1/2}$ називають час, протягом якого зазнає перетворення половина взятої речовини. Для $\tau_{1/2}$ $x = a / 2$, тоді формулу (11) можна записати таким чином:

$$k = \frac{2,303}{\tau_{1/2}} \lg 2. \quad (12)$$

Період напівперетворення $\tau_{1/2}$ для реакції першого порядку (12) не залежить від початкової концентрації речовини. Ця властивість використовується для визначення порядку реакції дослідним шляхом.

1.4.3. Реакції другого порядку

Розглянемо реакцію другого порядку типу



використовуючи окремий випадок для виразу (13), коли $[A]_{\text{поч}} = [B]_{\text{поч}}$,

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = kC^2. \quad (14)$$

Розділимо змінні в рівнянні (14) і проінтегруємо його

$$\int \frac{dC}{C^2} = -\int k d\tau,$$

тоді

$$-\frac{1}{C} = -k\tau + const. \quad (15)$$

Вираз *const* за умови $\tau = 0$, $C = a$ набуває вигляду

$$const = -\frac{1}{a},$$

і після його підстановки одержуємо:

$$-\frac{1}{C} = -k\tau - \frac{1}{a} \quad \text{або} \quad k\tau = \frac{1}{C} - \frac{1}{a},$$

звідки

$$k = \frac{a - C}{\tau \cdot a \cdot C}. \quad (16)$$

Вираз для константи швидкості процесу (13) можна одержати й через концентрацію утворюваних продуктів x :

$$k = \frac{x}{\tau \cdot a \cdot (a - x)}. \quad (17)$$

Період половини перетворення $\tau_{1/2}$ для реакції другого порядку зворотно пропорційний відносно початкової концентрації. Із рівняння (16) або (17) виходить, що

$$k = \frac{1}{\tau_{1/2} a}. \quad (18)$$

На відміну від періоду напівперетворення для реакції першого порядку (12), період напівперетворення для реакції другого порядку (18) залежить від концентрації вихідного реагенту.

1.5. Залежність швидкості реакції від температури (правило Вант-Гоффа)

Залежність швидкості реакції від температури визначається **правилом Вант-Гоффа**: *при підвищенні температури на 10°C швидкість реакції збільшується в 2 – 4 рази*:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (19)$$

де v_{t_2} – швидкість реакції після підвищення температури до t_2 ; v_{t_1} – початкова швидкість реакції при t_1 ; γ – температурний коефіцієнт, що дорівнює 2 – 4.

Зі збільшенням швидкості реакції зменшується час, необхідний для її закінчення. Між швидкістю реакції і часом має місце зворотна пропорційність, що дозволяє використовувати додаткове рівняння, зручне при розв'язуванні задач:

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \frac{\tau_1}{\tau_2}, \quad (20)$$

де в τ_1 – час закінчення реакції при температурі t_1 ; τ_2 – час закінчення реакції при температурі t_2 .

З виразів (19) і (20) виходить, що збільшення швидкості реакції з підвищенням температури пов'язане зі зростанням константи швидкості реакції. Тому можна записати, що

$$\frac{k_{t_1}}{k_{t_2}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}. \quad (21)$$

Логарифмуючи рівняння (21), одержимо

$$\lg \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \frac{t_2 - t_1}{10} \lg \gamma. \quad (22)$$

1.6. Енергія активації

Відповідно до молекулярно-кінетичної теорії газів середня кінетична енергія молекул газу зростає при підвищенні температури.

У 1888 р. шведський учений Сванте Арреніус висунув припущення, що до початку реакції молекули повинні одержати деяку мінімальну кількість енергії для переходу з одного хімічного стану до іншого. Він назвав енергетичний бар'єр між енергією молекул у вихідному стані та її найвищою енергією в напрямку реакції **енергією активації E_a** . Вона являє собою надлишок кількості енергії (у порівнянні з середньою величиною), який повинна мати молекула, аби прореагувати в даній хімічній реакції, тобто внутрішня енергія цієї молекули перевищує деяку порогову величину.

Енергія активації може бути:

- а) підвищеною кінетичною енергією поступального руху;
- б) підвищеною кінетичною енергією обертального руху;
- в) підвищеною енергією коливального руху атомів або окремих груп атомів у молекулі;
- г) підвищеною енергією електронів у молекулі, атомі або радикалі.

Особливий стан атомів у молекулі, що відповідає енергії активації, називають **активованим комплексом**.

1.7. Рівняння Арреніуса

Учений встановив, що здебільшого константа швидкості реакції підпорядковується виразу, яке одержало назву **рівняння Арреніуса**:

$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2,303RT}, \quad (23)$$

де E_a – енергія активації; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура; A – стала або її залежність від температури незначна.

Величина A називається **частотним чинником**, оскільки вона пов'язана з частотою молекулярних зіткнень і можливістю того, що зіткнення відбуваються при орієнтації молекул, сприятливій для реакції. Зі збільшенням енергії активації константа швидкості зменшується, тобто швидкість реакції зменшується при підвищенні її енергетичного бар'єра.

Якщо розглядати $\lg k$ як одну змінну, а $\frac{1}{T}$ як іншу, то графіком рівняння (23) є пряма лінія (рис.2).

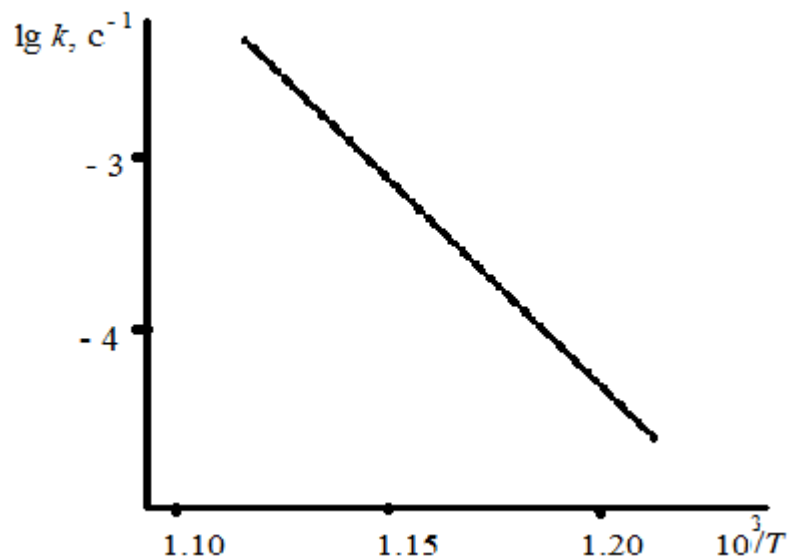


Рис.2. Залежність $\lg k$ від $\frac{1}{T}$ за рівнянням Арреніуса
(для термічного розкладання етану)

Тангенс кута нахилу цієї прямої визначається величиною $\frac{E_a}{2,303R}$, а точка її перетину з віссю ординат (при $\frac{1}{T} = 0$) знаходиться на висоті $\lg k = \lg A$ над віссю абсцис. Це дозволяє використовувати рівняння (23) для визначення бар'єра реакції E_a з графіка залежності $\lg k$ від $\frac{1}{T}$.

Іноді буває зручно перетворити вираз (23) так, щоб він відображав взаємозв'язок між значеннями константи швидкості при температурах T_1 і T_2 .

$$\text{При } T_1 \quad \lg k_1 = \lg A - \frac{E_a}{2,303RT_1}, \quad (24)$$

$$\text{а при } T_2 \quad \lg k_2 = \lg A - \frac{E_a}{2,303RT_2}. \quad (25)$$

З різниці (25) і (24) одержуємо наступний вираз:

$$\lg k_1 - \lg k_2 = \left(\lg A - \frac{E_a}{2,303RT_1} \right) - \left(\lg A - \frac{E_a}{2,303RT_2} \right), \quad (26)$$

а після спрощення отримуємо

$$\lg \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{2,303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (27)$$

Таким чином, це рівняння дозволяє обчислити константу швидкості при деякій температурі T_1 , якщо відомі енергія активації й константа швидкості k_2 при будь-якій іншій температурі T_2 .

2. ХІМІЧНА РІВНОВАГА

2.1. Закон дії мас для оборотних реакцій

У багатьох хімічних реакцій перебіг не має кінця, через деякий час реакційна система становить суміш вихідних речовин і продуктів реакції. Хімічна система в таких умовах знаходиться у стані так званої **хімічної рівноваги**. Він не є статичним, тобто, без будь-яких змін, а навпаки, має динамічний характер і являє собою сукупність протилежно направлених процесів, які відбуваються з однаковою швидкістю. Розглянемо рівняння оборотної реакції



Концентрації вихідних компонентів у ньому A і B з часом зменшуються, що призводить до зниження швидкості прямої реакції

$$v_1 = k_1 [A]^m [B]^n. \quad (29)$$

Концентрація продуктів реакції весь час збільшується, тому те саме відбувається зі швидкістю зворотної реакції (28):

$$v_2 = k_2 [C]^p [D]^q. \quad (30)$$

Через деякий час швидкість прямої реакції (29) буде дорівнювати швидкості зворотної (30):

$$v_1 = v_2. \quad (31)$$

Таким чином, настає стан хімічної рівноваги. При цьому незмінними залишаються лише концентрації реагуючих речовин, бо скільки утворюється продуктів реакції за одиницю часу, стільки ж їх переходить у вихідні речовини. Отже, із рівняння (31)

$$k_1 [A]^m [B]^n = k_2 [C]^p [D]^q \quad (32)$$

після перетворення одержуємо

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}, \quad (33)$$

де K_c – константа хімічної рівноваги, що дорівнює відношенню констант швидкостей прямої і зворотної реакцій.

У загальному випадку константа рівноваги – це відношення добутку концентрацій усіх продуктів реакції у степенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам при кожному продукті в повному рівнянні реакції, до добутку концентрацій всіх вихідних речовин у відповідних степенях.

Так, в умовах рівноваги концентрації різних компонентів пов'язані відношенням (33), що виражає **закон дії мас**, або закон Гульдберга і Вааге.

Співвідношення (33) являє собою вираз для константи рівноваги довільної реакції, і його зовсім не обов'язково розуміти у тому значенні, що воно повинно бути пов'язане зі швидкістю реакцій. Нагадаємо, що швидкість і порядок реакції є експериментально установлювані величини, і вони можуть не мати нічого спільного зі стехіометричним рівнянням реакції, на якому базується вираз для константи рівноваги.

Правомірність уявлень про константу рівноваги і про можливість її знаходження за допомогою стехіометричного рівняння реакції була вперше проілюстрована даними Макса Боденштейна, виданими в 1897 році. Він визначав концентрації компонентів реакції $H_2 + I_2 \Leftrightarrow 2HI$, що знаходяться у стані рівноваги при 440 °С, а потім обчислював з їх допомогою значення константи рівноваги, користуючись виразом, аналогічним (33):

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}$$

Одержані результати наведено в табл. 1.

Таблиця 1

$[H_2]$, моль/ л	$[I_2]$, моль/ л	$[HI]$, моль/ л	K_c
3,17	8,06	34,72	47,2
0,91	33,30	39,01	50,3
2,06	13,40	36,98	49,5

2.2. Способи вираження констант рівноваги

При обчисленні константи рівноваги для реакцій між газоподібними речовинами за умови, що гази можна вважати ідеальними, замість рівноважних концентрацій (33) можна використовувати парціальний тиск газів, пропорційний їх концентрації. При цьому константу рівноваги позначають через K_p . Для наведеної оборотної реакції (28) за умови, що всі речовини, які беруть участь у реакції є газами, константу хімічної рівноваги можна записати наступним чином:

$$K_p = \frac{P_C^p \cdot P_D^q}{P_A^m \cdot P_B^n}, \quad (34)$$

де P_A, P_B, P_C, P_D – рівноважні парціальні тиски газоподібних речовин A, B, C і D у газовій суміші.

Для ідеальних газів парціальний тиск P_i пов'язаний з загальним тиском P та мольною часткою окремого компонента N_i у суміші наступним рівнянням:

$$P_i = N_i \cdot P.$$

Підставляючи його у вираз (34), отримуємо

$$K_N = \frac{N_C^p \cdot N_D^q}{N_A^m \cdot N_B^n}. \quad (35)$$

Величина K_N називається також константою рівноваги, але вона залежить не тільки від температури, а і від загального тиску

Найбільше практичне застосування в розрахунках газових систем мають константи K_p і K_N через те, що склад газових сумішей (вихідних, рівноважних) задано частіше об'ємними частинами (%) або ж величинами парціальних тисків. Між K_C, K_p і K_N існує наступна залежність:

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta n}, \quad (36)$$

$$K_p = K_N \left(\frac{RT}{V} \right)^{\Delta n}, \quad (37)$$

де Δn – різниця стехіометричних коефіцієнтів газів, що беруть участь у хімічній реакції, причому число молів утворених газоподібних продуктів використовуються зі знаком «+», а число молів вихідних речовин – зі знаком «-». Для наведеної реакції (28)

$$\Delta n = p + q - m - n.$$

Якщо в реакції зміни числа молів газів не відбувається ($\Delta n = 0$), то

$$K_p = K_C \text{ і } K_p = K_N.$$

Для гетерогенних реакцій з участю газоподібних речовин в аналітичні вирази для констант рівноваги вводять тільки рівноважну концентрацію або парціальний тиск газоподібних речовин. Парціальний тиск або концентрація пари над рідкими і твердими фазами при цьому не враховуються.

2.3. Залежність константи хімічної рівноваги від температури

Стан хімічної рівноваги залежить від концентрації реагуючих речовин, температури, а для газоподібних – і від тиску. При зміні хоча б одного з цих параметрів спостерігається порушення рівноваги в напрямку переваги прямого або зворотного процесів. При цьому відбувається зміна концентрації речовин, що реагують до тих пір, поки співвідношення їх не буде дорівнювати константі рівноваги даної реакції за нових умов. Направленість порушення рівноваги можна визначати за принципом ле Шательє: *зміна однієї з умов (температури, тиску, концентрації), при якій система знаходиться у стані хімічної рівноваги, викликає перевагу того процесу, який зменшує зміни, що відбулись.*

Так, у відповідності з принципом ле Шательє:

– збільшення концентрації вихідних речовин підсилює прямий процес і збільшує вихід продуктів реакції.

– підвищення температури прискорює реакції, які йдуть з поглинанням теплоти, тобто, ендотермічні, а зниження температури сприяє перебігу процесів, що супроводжуються виділенням теплоти, тобто, екзотермічними реакціям.

– підвищення тиску сприяє перебігу реакцій за участю газоподібних речовин, що супроводжуються зменшенням об'єму, тобто зменшенням числа молів газів.

У процесах, що відбуваються без зміни об'єму, тиск майже не впливає на зміщення рівноваги.

Кількісна залежність константи хімічної рівноваги від температури T виражається рівняннями ізохорного

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = - \frac{Q_v}{RT^2} \quad (38)$$

та ізобарного процесу

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{Q_p}{RT^2}, \quad (39)$$

де Q_v і Q_p – ізохорний та ізобарний теплові ефекти відповідно.

При інтегруванні диференціальних рівнянь (38) і (39) у вузьких межах температур від T_1 до T_2 (теплові ефекти при цьому можна вважати постійними величинами) одержуємо такі співвідношення:

$$\lg \frac{K_{C_2}}{K_{C_1}} = \frac{Q_v}{2,303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (40)$$

$$\lg \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{Q_p}{2,303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (41)$$

Ці рівняння дозволяють теоретично розраховувати константу рівноваги реакції при наданій температурі, якщо відомо її значення і тепловий ефект для будь-якої іншої температури. За двома константами рівноваги при двох температурах можна вирахувати середнє значення теплового ефекту реакції в заданому інтервалі температур. Усі розрахунки за формулами (40) і (41) будуть точнішими, якщо для інтегрування брати менший температурний інтервал.

2.4. Застосування основних закономірностей хімічної рівноваги в окремих випадках

2.4.1. Розрахунок рівноваги в розбавлених водних розчинах слабких електролітів

Згідно з законом дії мас (33) для реакції електролітичної дисоціації речовини АВ:



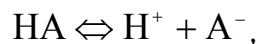
вираз константи рівноваги набуває вигляду

$$K_C = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]},$$

де $[A^+]$ і $[B^-]$ – рівноважні концентрації утворених іонів; $[AB]$ – рівноважна концентрація недисоційованих молекул вихідної речовини (слабкого електроліту). Іншими словами, *при встановленій рівновазі відношення добутку концентрації іонів до концентрації недисоційованих молекул є величиною постійною* і називається *константою електролітичної дисоціації*.

Користуючись наведеним рівнянням, можна обчислити величину константи дисоціації $K_{\text{дис}}$ слабких електролітів, для цього у вираз (33) підставляють значення рівноважних концентрацій іонів і молекул.

Наприклад, слабка кислота дисоціює за рівнянням



і її ступінь дисоціації має значення α . Якщо вихідну концентрацію кислоти HA позначити через C моль/л, то концентрації утворених іонів згідно з рівнянням реакції однакові:

$$[H^+] = [A^-] = C \cdot \alpha, \text{ моль/л,}$$

при цьому концентрація недисоційованих молекул кислоти HA буде $(C - C\alpha)$ моль/л. Виходячи з цих значень константа дисоціації набуває такого вигляду:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C - C\alpha} = \frac{C\alpha^2}{(1 - \alpha)}. \quad (42)$$

У випадках, коли ступінь дисоціації $\alpha \leq 0,1$, і обчислення не потребують достатньої точності, можна прийняти, що $(C - C\alpha) \cong C$, тобто, $1 - \alpha \cong 1$ і тоді

$$K_{\text{дис}} = C\alpha, \quad (43)$$

звідки

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C}}. \quad (44)$$

Використовуючи формулу (50), можна визначити $[H^+]$ у розчині слабкої кислоти без попереднього обчислення α , враховуючи, що $[H^+] = C \cdot \alpha$ моль/л

$$[H^+] = C \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C}} = \sqrt{K_{\text{дис}} C}. \quad (45)$$

Для розчину слабкої основи концентрація гідроксильних іонів $[\text{OH}^-]$ розраховується за аналогічною формулою:

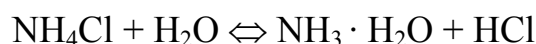
$$[\text{OH}^-] = C \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C}} = \sqrt{K_{\text{дис}} C}.$$

Вирази (43), (44) і (45) являють собою закон розбавлення Оствальда у його приблизному варіанті.

2.4.2. Константа і ступінь гідролізу

У рівняння константи рівноваги записують тільки ті компоненти, концентрація яких змінюється в процесі реакції. При гідролізі будь-якої солі в розбавленому водному розчині концентрація води дуже велика порівняно з концентрацією солі і тому її можна вважати величиною незмінною і вилучити з розрахунків.

Розглянемо, наприклад, гідроліз амоній хлориду:



або



Збільшення концентрації іонів гідрогену в цій реакції уповільнює гідроліз солі і навпаки.

Кількісно гідроліз солі NH_4Cl характеризується константою рівноваги

$$K_C = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

У цьому виразі $[\text{H}_2\text{O}]$, тобто, число молів води в літрі практично не змінюється при зміні концентрації солі, внаслідок чого концентрацію води умовно можна вважати величиною постійною, і тому вираз константи гідролізу амоній хлориду набуває наступного вигляду:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}. \quad (46)$$

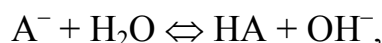
У загальному випадку для реакції гідролізу солі, утвореної слабкою основою і сильною кислотою

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{дис. осн.}}},$$

де K_{W} – іонний добуток води.

Із наведеної формули видно, що чим слабкіша утворена внаслідок гідролізу основа (або менше значення її константи дисоціації), тим більшою буде константа гідролізу утвореної нею солі.

Для реакції гідролізу солі, сформованої слабкою кислотою і сильною основою



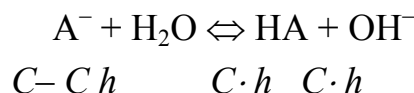
вираз константи гідролізу набуває наступного вигляду:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{дис. кисл.}}},$$

Тобто, чим слабкіша утворена внаслідок гідролізу кислота (або менше значення її константи дисоціації), тим більшою буде константа гідролізу сформованої нею солі.

Константа гідролізу дозволяє обчислити ступінь гідролізу солі h , тобто, відношення числа молекул, що піддаються гідролізу, до загального числа молекул солі в розчині, а також показник рН розчину.

У загальному випадку, якщо вихідну концентрацію аніона слабкої кислоти A^- позначити C , моль/л, то концентрація тієї частини аніонів A^- , яка зазнала гідролізу дорівнює $C \cdot h$ моль/л й утворила $C \cdot h$ моль/л слабкої кислоти HA і $C \cdot h$ моль/л іонів OH^- . Таким чином, концентрація негідролізованих аніонів A^- буде дорівнювати $C - C \cdot h$.



Тоді константа гідролізу набуває наступного вигляду:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{C h \cdot C h}{C - C h} = \frac{C h^2}{1 - h}. \quad (47)$$

При незначній величині ступеню гідролізу h його розраховують таким чином:

$$K_{\text{гідр}} = Ch^2,$$

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{гідр}}}{C}}. \quad (48)$$

У випадках, коли $\frac{C}{K_{\text{гідр}}} < 100$, величиною h не можна нехтувати, і тому користуються виразами, що випливають з розширеної формули закону розбавлення:

$$h = \frac{-K_{\text{гідр}} + \sqrt{K_{\text{гідр}}^2 + 4K_{\text{гідр}}C}}{2}. \quad (49)$$

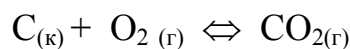
2.4.3. Рівновага в гетерогенних системах

Система, до складу якої входить більше однієї фази, називають **гетерогенною**. Вона може містити газову, а також конденсовані фази (тверді або рідкі).

Розглянемо випадок, коли всі конденсовані фази, що беруть участь у реакції, являють собою речовини, що не утворюють одне з одним розчинів, і тільки газова фаза може бути розчином. До таких реакцій відносять, наприклад, такі:



Розглянемо оборотну реакцію горіння вуглецю:



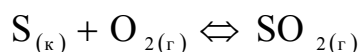
і запишемо для неї вираз константи рівноваги:

$$K_{\text{C}} = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{C}] \cdot [\text{O}_2]}.$$

Необхідно врахувати, що в даному випадку концентрація твердої речовини (вуглецю) при постійній температурі є незмінною величиною і тому її можна виключити з попереднього виразу і записати константу рівноваги в наступній формі:

$$K_{\text{рівн}} = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{O}_2]} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{O}_2}}.$$

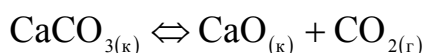
Наведемо ще декілька прикладів. Для реакції



маємо

$$K_{\text{рівн}} = \frac{[SO_2]}{[O_2]},$$

а для реакції



константа набуває вигляду:

$$K_{\text{рівн}} = [CO_2].$$

Таким чином, до виразу $K_{\text{рівн}}$ гетерогенної реакції у стані рівноваги входять лише ті її компоненти, концентрації яких змінні.

2.4.4. Рівновага в насичених розчинах важкорозчинних електролітів

Рівновага в насичених розчинах також належить до гетерогенних систем.

У насиченому водному розчині важкорозчинного електроліту встановлюється рівновага:



У цьому розчині концентрація речовини AB – величина постійна, отже,

$$[A^+] \cdot [B^-] = \text{const}. \quad (51)$$

Добуток концентрацій іонів у насиченому розчині важкорозчинного електроліту називають **добутком розчинності**. Наприклад, якщо у водному розчині барій сульфату встановлюється рівновага



то її константа буде мати такий вигляд:

$$K_{\text{рівн}} = \frac{[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]}{[BaSO_4]}.$$

Барій сульфат практично не розчиняється, отже в рівняння константи рівноваги фактично введена концентрація барій сульфату у твердій фазі. Ця величина постійна для певної температури, тому постійним буде добуток іонів:

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \text{const.}$$

Добуток розчинності позначається ДР_{AB} , для барій сульфату цю величину можна записати у вигляді:

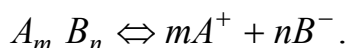
$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \text{ДР}_{\text{BaSO}_4}$$

або в загальному випадку для системи $\text{AB} \Leftrightarrow \text{A}^+ + \text{B}^-$

$$[\text{A}^+] \cdot [\text{B}^-] = \text{ДР}_{\text{AB}}. \quad (52)$$

Таким чином, у стані рівноваги у насиченому водному розчині важкорозчинного електроліта (при даних температурі й тиску), незалежно від зміни концентрацій окремих іонів, величина ДР_{AB} залишається постійною.

При дисоціації може утворюватися не два, а декілька іонів:

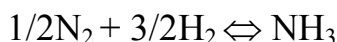


У цьому разі добуток розчинності теж буде величиною постійною, а величини $[\text{A}^+]$ і $[\text{B}^-]$ необхідно піднести до відповідних степеней:

$$\text{ДР}_{\text{A}_m\text{B}_n} = [\text{A}^+]^m \cdot [\text{B}^-]^n = \text{const.}$$

3. РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

Задача 1. При 720 °С для синтезу аміаку за реакцією



над каталізатором пропустили суміш, що містить 25 % (об.) N_2 і 75 % (об.) H_2 при загальному тиску $P = 300$ атм. При $t = 720$ °С константа рівноваги цієї реакції має наступний вираз й відповідне значення:

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{3/2}} = 0,0098 \text{ (атм}^{-1}\text{)}.$$

Визначити вихід аміаку та склад рівноважної газової суміші.

Розв'язування. Позначимо число молів аміаку, що утворився при досягненні рівноваги, через x .

Якщо вихідна суміш в одиницях об'єму містить 1/2 моля N_2 , 3/2 моля H_2 і 0 молів NH_3 , то в умовах рівноваги газова суміш має певний склад і парціальний тиск газів: $(1/2 - x/2)$ моля N_2 ; $(3/2 - 3/2x)$ моля H_2 ; x молей NH_3 . Отже, загальне число молей у суміші дорівнює $2 - x$. За законом Дальтона парціальний тиск газу в суміші ідеальних газів p_i визначається за такою формулою:

$$p_i = P_{\text{заг}} \cdot N_i;$$

де $P_{\text{заг}}$ – загальний тиск суміші; N_i – відношення числа молів i -того газу до загального числа молів усіх газів. Таким чином:

$$P_{\text{N}_2} = P_{\text{заг}} \frac{(1/2 - x/2)}{2 - x}; \quad P_{\text{H}_2} = P_{\text{заг}} \frac{(3/2 - 3/2x)}{2 - x}; \quad P_{\text{NH}_3} = P_{\text{заг}} \frac{x}{2 - x}.$$

Підставляючи відповідні величини парціальних тисків у вираз для K_p , одержимо

$$K_p = \frac{P_{\text{заг}} \frac{x}{2 - x}}{P_{\text{заг}}^{3/2} \left[\frac{3/2 - 3/2x}{2 - x} \right]^{3/2} P_{\text{заг}}^{1/2} \left[\frac{1/2 - x/2}{2 - x} \right]^{1/2}} = \frac{x(2 - x)}{\left(\frac{3}{2} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{2} \right)^{1/2} P_{\text{заг}} (1 - x)^2}.$$

Розв'язування цього рівняння при $P_{\text{заг}} = 300$ атм дає значення $x \cong 0,65$ моль. Отже, в розглянутому випадку вихід аміаку складає близько 65 % від взятої кількості азоту, а склад рівноважної суміші визначиться з відповідних співвідношень:

Вміст, %:

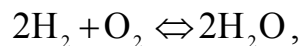
$$\text{NH}_3 \dots\dots\dots(0,65/(2-0,65)) \cdot 100=48,2;$$

$$\text{N}_2 \dots\dots\dots((0,5-0,5 \cdot 0,65)/(2-0,65)) \cdot 100=13;$$

$$\text{H}_2 \dots\dots\dots((1,5-1,5 \cdot 0,65)/(2-0,65)) \cdot 100=38,8.$$

Цим способом легко обчислити вихід аміаку при іншому тиску. Зауважимо, що тиск $P_{\text{заг}}$ входить у вираз константи рівноваги у степені Δn (зміна або приріст числа молів в реакції).

В розглянутому випадку, як і в реакції



приріст числа молей газоподібних речовин негативний (-1). У зв'язку з тим що кількість вихідних речовин (водень і кисень) складає 3 моля, а продуктів реакції (водяна пара) – 2 моля, для цієї реакції рівняння (36) можна записати в такому вигляді:

$$K_p = K_c (RT)^{-1},$$

або

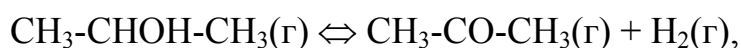
$$K_p = \frac{K_c}{RT}.$$

Взагалі, якщо Δn має негативне значення, тобто реакція проходить зі зменшенням числа молів газів то, наприклад, при збільшенні тиску підвищується вихід продукту.

А, наприклад, для реакції $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ приріст числа молів газоподібних речовин до і після реакції однаковий, тому $K_p = K_c$, тобто, у цьому випадку вихід продуктів реакції не залежить від тиску.

Інколи доцільно виражати константу рівноваги через ступінь дисоціації α і загальний тиск $P_{\text{заг}}$.

Задача 2. Розрахувати константу рівноваги реакції дегідрогенізації ізопропілового спирту в ацетон:



якщо реакція триває при тиску 0,947 атм і температурі 452,2 К за наявності відповідного каталізатора, а ступінь перетворення α складає 0,564.

Розв'язування: Константу рівноваги K_p цієї реакції можна визначити, оскільки відомо, що для будь-якого компонента i парціальний тиск P_i пов'язаний з загальним тиском $P_{\text{заг}}$ співвідношенням

$$P_i = \frac{n_i}{N_{\text{заг}}} P_{\text{заг}},$$

де n_i – число молей компонента i , а $N_{\text{заг}}$ – повне число молів системи.

Характеристики вихідного стану і стану рівноваги вказані в табл. 2

Таблиця 2

	Число молів $\text{CH}_3\text{CH(OH)CH}_3$	Число молів $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$	Число молів H_2	Загальна кількість молів
Вихідний стан	1	0	0	1
Стан рівноваги	$1-\alpha$	α	α	$1+\alpha$
Тиск	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha} P_{\text{заг}}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha} P_{\text{заг}}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha} P_{\text{заг}}$	$P_{\text{заг}}$

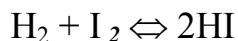
Константа рівноваги

$$K_p = \frac{P_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{(\text{CH}_3)_2\text{CH(OH)}}}, \quad K_p = \frac{\frac{\alpha}{1+\alpha} P_{\text{заг}} \cdot \frac{\alpha}{1+\alpha} P_{\text{заг}}}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} P_{\text{заг}}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P_{\text{заг}}.$$

Оскільки $\alpha = 0,564$ і $P_{\text{заг}} = 0,947$ атм, то $K_p = \frac{(0,564)^2}{1-(0,564)^2} \cdot 0,947 = 0,444$.

Задача 3. Обчислити рівноважні концентрації водню та йоду, якщо відомо, що їх вихідні концентрації складають 0,02 моль/л, а рівноважна концентрація HI 0,03 моль/л. Обчислити константу рівноваги.

Розв'язування: З рівняння реакції синтезу HI



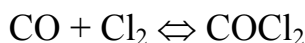
бачимо, що при утворенні 0,03 моля HI витрачається 0,015 моля водню й стільки ж йоду. Отже, їх рівноважні концентрації однакові

$$0,02 - 0,015 = 0,005 \text{ моль/л,}$$

а константа рівноваги

$$K_c = \frac{(0,03)^2}{0,005 \cdot 0,005} = 36.$$

Задача 4. У системі



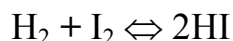
рівноважні концентрації речовин: $[\text{Cl}_2] = 0,3$ моль/л, $[\text{CO}] = 0,2$ моль/л і $[\text{COCl}_2] = 1,2$ моль/л. Обчислити константу рівноваги системи і початкові концентрації хлору й карбон (II) оксиду.

Розв'язування: Із рівняння реакції видно, що для утворення 1,2 моля COCl_2 витрачається по 1,2 моля CO і Cl_2 . Отже, розраховуємо вихідну концентрацію хлору ($0,3 + 1,2 = 1,5$ моль/л) та карбон (II) оксиду ($0,2 + 1,2 = 1,4$ моль/л).

Константа рівноваги

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]} = \frac{1,2}{0,3 \cdot 0,2} = 20.$$

Задача 5. Константа рівноваги системи



при деякій температурі дорівнює 40. Визначити, скільки відсотків водню та йоду перейде в HI, якщо вихідні концентрації цих речовин однакові і складають 0,01 моль/л.

Розв'язування: виразимо рівноважні концентрації речовин через вихідні, для цього позначимо зменшення концентрації водню та йоду до моменту рівноваги через x . Отже, рівноважні концентрації: $[I_2] = (0,01 - x)$ моль/л, $[H_2] = (0,01 - x)$ моль/л, $[HI] = 2x$ моль/л.

Для визначення x підставляємо числові значення рівноважних концентрацій до виразу константи рівноваги:

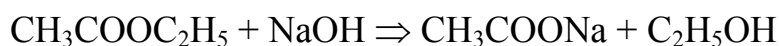
$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{(2x)^2}{(0,01 - x) \cdot (0,01 - x)} = 40.$$

При розв'язуванні квадратного рівняння одержуємо два корені: $x_1 = 0,0146$; $x_2 = 0,0076$. З двох значень x вибираємо те, що відповідає умові задачі. Вихідні концентрації водню та йоду однакові і дорівнюють 0,01 моль/л, отже, x не може мати значення більше 0,01 моль/л і розв'язок має один корінь – 0,0076 моль/л.

Таким чином, із 0,01 моля водню і 0,01 моля йоду реагувало по 0,0076 моля, або

$$\frac{0,0076 \cdot 100}{0,01} = 76 \%$$

Задача 6. Константа швидкості реакції другого порядку



дорівнює 5,4 л/моль. Яка кількість ефіру буде реагувати за 10 хв при вихідних концентраціях $[CH_3COOC_2H_5] = [NaOH] = 0,02$ моль/л?

Якою повинна бути вихідна концентрація ефіру, щоб за цей час реагувало 98 % ефіру?

Розв'язування: згідно з рівнянням (17),

$$k = \frac{x}{t \cdot a \cdot (a - x)},$$

звідки знаходимо x :

$$x = \frac{a^2 \cdot k \cdot t}{1 + a \cdot k \cdot t} = \frac{0,0004^2 \cdot 5,4 \cdot 600}{1 + 5,4 \cdot 0,02 \cdot 600} = \frac{1,295}{1 + 64,8} = 0,0197 \text{ моль/л}$$

$$\text{або в \%: } \frac{0,0197 \cdot 100}{0,02} = 98,48 \%$$

Якщо вихідна концентрація $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]=a$,

$$\text{тоді} \quad x=0,98a \text{ і } a - x = a - 0,98a = 0,02a,$$

$$k = \frac{0,98a}{at \cdot 0,02a} = \frac{0,98}{0,02at}; \quad a = \frac{0,98}{5,4 \cdot 0,02 \cdot 600} = 0,015 \text{ моль/л.}$$

Задача 7. У скільки разів збільшиться швидкість хімічної реакції, що триває у газовому середовищі, при підвищенні температури від 20 до 60 °С, якщо температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 3.

Розв'язування: згідно з емпіричним правилом Вант-Гоффа (19):

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{\Delta T/10},$$

де v_{T_2} і v_{T_1} – швидкості хімічної реакції при температурах T_2 і T_1 ; γ – температурний коефіцієнт. Тоді

$$n = \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{v_{T_1} \cdot \gamma^{T_2-T_1/10}}{v_{T_1}} = \gamma^{\Delta T/10} = 3^4 = 81.$$

Отже, швидкість збільшується в 81 раз.

Задача 8. Реакція першого порядку відбувається на 30 % при температурі 25 °С за 30 хв, а при 40 °С – за 5 хв. Знайти енергію активації.

Розв'язування: для реакції першого порядку можна записати:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x}; \quad \text{тоді } k_{298} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{100}{70}; \quad k_{313} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{100}{70},$$

звідки виходить, що

$$\lg \frac{k_{313}}{k_{298}} = \lg \frac{t_1}{t_2}.$$

З іншого боку, використовуючи рівняння (27), можна записати наступне співвідношення:

$$2,303 \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a (T_2 - T_1)}{R \cdot T_2 \cdot T_1}.$$

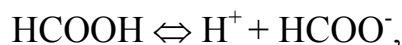
Розв'язуючи сумісно ці два рівняння, одержимо

$$2,303 \lg \frac{t_1}{t_2} = \frac{E_a (T_2 - T_1)}{R \cdot T_2 \cdot T_1}; \quad E_a = \frac{2,303 (\lg t_1 - \lg t_2) R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$$

або

$$E_a = \frac{2,303 \cdot 0,7782 \cdot 1,987 \cdot 313 \cdot 298}{15} = 22144 \text{ кал/моль} = 92,65 \text{ кДж/моль}.$$

Задача 9. Константа дисоціації мурашиної кислоти НСООН , що дисоціює за рівнянням



складає $2,1 \cdot 10^{-4}$. Обчислити α і $[\text{H}^+]$ для $0,3 \text{ М}$ її розчину.

Розв'язування: Цю задачу можна розв'язати двома способами.

Спосіб 1. Згідно з законом розбавлення Оствальда (45)

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{кисл}}}{C}} = \sqrt{\frac{2,1 \cdot 10^{-4}}{0,3}} = 2,64 \cdot 10^{-2},$$

що відповідає $2,64 \%$;

$$[\text{H}^+] = C\alpha = 0,3 \cdot 2,64 \cdot 10^{-2} = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Спосіб 2. Напишемо вираз для константи дисоціації в загальному вигляді:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{НСОО}^-]}{[\text{НСООН}]}.$$

Чисельник являє собою добуток концентрацій іонів. Ці концентрації однакові, тому чисельник можна замінити виразом $[\text{H}^+]^2$. Знаменник є концентрацією недисоційованої частини кислоти, котра, якщо знехтувати дисоційованою частиною, дорівнює загальній концентрації електроліту (те ж припущення робимо і при виведенні формули $K_{\text{дис}} = C\alpha^2$, коли величина $1 - \alpha$ дорівнює 1). У цьому випадку

$$K_{\text{дис}} = \frac{[H^+]^2}{C}; [H^+] = \sqrt{K_{\text{дис}} \cdot C}.$$

Знаходимо $[H^+] = \sqrt{2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,3} = 7,9 \cdot 10^{-3}$ моль/ л;

$$\alpha = \frac{[H^+]}{C} = \frac{7,9 \cdot 10^{-3}}{0,3} = 2,64 \cdot 10^{-2}.$$

Ступінь дисоціації може бути більше 0,1 і тоді, коли розчинений електроліт характеризується константою дисоціації порядку $10^{-1} - 10^{-3}$ і, отже, є серед слабких електролітів відносно більш сильним. У таких випадках розрахунок необхідно вести за формулою

$$K_{\text{дис}} = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)},$$

яка веде до квадратного рівняння

$$C\alpha^2 + K_{\text{дис}}\alpha - K_{\text{дис}} = 0. \quad (53)$$

Для обчислення $[H^+]$ виразу $K_{\text{дис}} = \frac{[H^+] \cdot [HCOO^-]}{[HCOOH]}$ можна надати такого

вигляду:

$$K_{\text{дис}} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C - C\alpha},$$

звідки, припускаючи $C\alpha = [H^+]$, одержуємо

$$K_{\text{дис}} = \frac{[H^+]^2}{C - [H^+]},$$

далі

$$[H^+]^2 + K_{\text{дис}} \cdot [H^+] - K_{\text{дис}} \cdot C = 0. \quad (54)$$

Попередній вибір формули для обчислення α і $[H^+]$ має місце, виходячи з таких міркувань: якщо умову $\alpha \leq 0,1$ навести у вигляді $\alpha^2 \leq 0,1^2$, враховуючи, що $\alpha^2 = K_{\text{дис}}/C$, то одержимо

$$K_{\text{дис}}/C \leq 1 \cdot 10^{-2} \Rightarrow C/K_{\text{дис}} \geq 10^2,$$

тобто, формулами (43), (44) і (45) можна користуватися для обчислення $[H^+]$ і α лише при умові, що концентрація слабкого електроліту приблизно в 100 або більше разів перевищує його константу дисоціації.

Задача 10. Обчислити α і $[H^+]$ для 0,05 М розчину хлороцетової кислоти ($CH_2ClCOOH$). $K_{\text{дис}} = 1,4 \cdot 10^{-3}$.

Розв'язування: в цьому випадку відношення $C/K_{\text{дис}} = 0,05 / 1,4 \cdot 10^{-3} < 10^2$. Тому, на відміну від попереднього прикладу, для розрахунку необхідно користуватися формулами (53) або (54). Розглянемо обидва варіанти.

Варіант 1. Із формули (53) шукаємо

$$\alpha = \frac{-K_{\text{дис}} + \sqrt{K_{\text{дис}}^2 + 4K_{\text{дис}}C}}{2C} = 0,154;$$

$$[H^+] = C\alpha = 5 \cdot 10^{-2} \cdot 0,154 = 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Варіант 2. Із формули (54) спочатку знаходимо $[H^+]$:

$$[H^+] = \frac{-K_{\text{дис}} + \sqrt{K_{\text{дис}}^2 + 4K_{\text{дис}}C}}{2} = 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

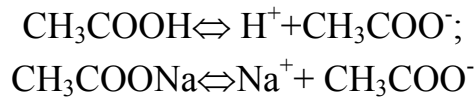
а потім

$$\alpha = \frac{[H^+]}{C} = \frac{7,7 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-2}} = 0,154.$$

Ступінь дисоціації слабкого електроліту різко знижується при додаванні до нього сильного електроліту з однойменним іоном. Якщо в розчині слабкого електроліту HA , що дисоціює за схемою $HA \Leftrightarrow H^+ + A^-$, збільшити концентрацію H^+ за рахунок додавання сильної кислоти або концентрацію A^- внаслідок додавання солі цієї кислоти, то це призведе до зміщення рівноваги вліво, тобто, – зменшення відносної кількості дисоційованих молекул електроліту.

Задача 11. Визначити концентрацію іонів H^+ в 0,1 N розчині оцтової кислоти, один літр якого містить 8,2 г CH_3COONa .

Розв'язування: Із рівнянь дисоціації оцтової кислоти і ацетату натрію



бачимо, що в них іон CH_3COO^- є однойменним.

Молярна концентрація натрій ацетату в розчині

$$C_M(\text{CH}_3\text{COONa}) = \frac{m(\text{CH}_3\text{COONa})}{M(\text{CH}_3\text{COONa})} = 8,2 / 82 = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Згідно з законом дії мас, можна записати:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

де $[\text{H}^+]$ – шукана концентрація (позначимо її через x); $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ – сумарна концентрація ацетат-іонів, що утворюються при дисоціації оцтової кислоти і CH_3COONa .

Враховуючи, що оцтова кислота як слабкий електроліт утворює в розчині дуже мало іонів CH_3COO^- порівняно з натрій ацетатом, можна вважати, що концентрація CH_3COO^- дорівнює концентрації 0,1 М розчину CH_3COONa .

При розв'язуванні цієї задачі необхідно користуватися таблицею «Ступені дисоціації кислот, основ та солей у водних розчинах» будь-якого довідника з хімії. Величина ступеня дисоціації натрій ацетату з цієї таблиці дорівнює 86 %, тому $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_M \cdot \alpha = 0,1 \cdot 0,86 = 0,086$ моль/л. В таблиці «Константи дисоціації деяких слабких електролітів у водних розчинах» знаходимо також величину $K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, яка становить $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Підставляючи знайдені значення в рівняння константи дисоціації, одержимо

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x \cdot 0,086}{0,1} \text{ або } x = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Задача 12. Обчислити концентрацію іонів Ag^+ і Br^- в насиченому розчині, якщо розчинність AgBr за умови температури 20 °С дорівнює $1 \cdot 10^{-5}$ г.

Розв'язування: Знаходимо молярну концентрацію насиченого розчину AgBr :

$$C_M(\text{AgBr}) = \frac{10^{-5} \cdot 10}{188} = 5,3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

У зв'язку з тим, що при дисоціації молекули AgBr утворюється один іон Ag^+ і один іон Br^- , їхні молярні концентрації мають такі самі значення.

Задача 13. Обчислити концентрацію іонів Ag^+ і C_2O_4 у насиченому водному розчині аргентум оксалату.

Розв'язування: Позначимо молярну концентрацію насиченого розчину аргентум оксалату через x . Тоді концентрація іона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ також дорівнюватиме x , а концентрація Ag^+ – $2x$, оскільки їх удвічі більше (див. стехіометричну формулу). Звідки

$$\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4} = (2x)^2 \cdot x = 4x^3.$$

Підставляючи в цей вираз величину $\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4}$, яку знаходимо з таблиці «Добуток розчинності деяких малорозчинних електролітів», одержуємо:

$$4x^3 = 5 \cdot 10^{-12}.$$

Розв'язуючи це рівняння, знайдемо $x = 1,077 \cdot 10^{-4}$.

Отже, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1,077 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{Ag}^+] = 2 \cdot 1,077 \cdot 10^{-4} = 2,15$.

ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Григор'єва В.В. Загальна хімія: підруч. для студ. нехіміч. спец. вищ. навч. закл. / В.В. Григор'єва, В.М. Самійленко, А.М. Сич, О.А. Голуб. – Київ : Вища шк., 2009. – 471 с.
2. Глінка М.Л. Загальна хімія / М.Л. Глінка. – Київ : Вища шк., 1976. – 624 с.
3. Хімія. Задачі, вправи, тести: навч. посіб. / Я.М. Кальчик, В.В. Кінжибало, Б.Я. Котур та ін. – 2-ге вид., перероб. і доп. – Львів : Світ, 2001. – 176 с.
4. Кириченко В.І. Загальна хімія: навч. посіб. / В.І. Кириченко. – Київ : Вища шк., 2005. – 638 с.
5. Неділько С.А. Загальна й неорганічна хімія. Задачі та вправи / С.А. Неділько, П.П. Попель. – Київ : Либідь, 2001. – 397 с.
6. Рейтер Л.Г. Теоретичні розділи загальної хімії: підруч. для студ. вищ. навч. закл. / Л.Г. Рейтер, О.М. Степаненко, В.П. Басов. – Київ : Каравела, 2006. – 303 с.
7. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія: підруч. для студ. вищ. навч. закл. / Н.В. Романова. – Київ : Ірпінь, 2002. – 480 с.
8. Михалічко Б.М. Курс загальної хімії. Теоретичні основи: навч. посіб. – Київ: Знання, 2009. – 548 с.

Світкіна Олена Юріївна

Нетяга Ольга Борисівна

Тарасова Ганна Володимирівна

ХІМІЧНА КІНЕТИКА І РІВНОВАГА

Методичні рекомендації

до самостійного вивчення теми з дисципліни

“Теоретичні основи процесів горіння, хімічна кінетика”

студентами спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

Редактор Є.М. Ільченко

Підписано до друку 24.06 2020. Формат 30x42/4.

Папір офсет. Ризографія. Ум. друк. арк. 2.0.

Обл.-вид. арк. 2.3. Тираж 20 пр. Зам. №

**НТУ «Дніпровська політехніка»
49005, м. Дніпро, просп. Д. Яворницького, 19.**