**ЧАСТЬ2.**

**ТЕМА4. Химическое равновесие.**

**При протекании химической реакции через некоторое время устанавливается равновесное состояние (химическое равновесие). Слово «равновесие» означает состояние, в котором сбалансированы все противоположно направленные на систему воздействия. Тело, находящееся в состоянии устойчивого равновесия, обнаруживает способность возвращаться в это состояние после какого-либо возмущающего воздействия.**

**Примером тела, находящегося в состоянии устойчивого равновесия, может служить шарик, лежащий на дне ямки. Если его толкнуть в одну или другую сторону, он вскоре снова возвращается в состояние устойчивого равновесия. В отличие от этого шарик, лежащий на краю ямки, находится в состоянии неустойчивого равновесия — достаточно ничтожного толчка, чтобы он необратимо скатился в ямку.**

**Оба этих примера являются примерами статического равновесия. В химии, однако, приходится сталкиваться не столько со статическими равновесиями, столько с динамическими («подвижными»). Динамическое равновесие устанавливается, когда оказываются сбалансированными два обратимых или противоположных процесса. Динамические равновесия подразделяют на физические и химические. Наиболее важными типами физических равновесий являются фазовые равновесия. Система находится в состоянии химического равновесия, если скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.**

**Например, если скорость протекания реакции (константа скорости к1 )**

**k1 А(г) + В(пар) АВ(г)**

**равна скорости обратной реакции (константа скорости k2 )**

**k2 АВ(г) А(г) + В(пар)**

**то система находится в динамическом равновесии. Подобные реакции называются обратимыми, а их уравнения записывают с помощью двойной стрелки:**

**k1А(г) + В(пар) АВ(г)**

**k2**

**Реакции, протекающие слева направо, называются прямой, справа налево – обратной.**

**Нужно подчеркнуть, что реакционная система остается в состоянии динамического равновесия лишь до тех пор, пока система остается изолированной. Изолированной называют такую систему, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией.**

**Состояние химического равновесия обратимых процессов количественно характеризуется константой равновесия. Так, для обратимой реакции общего вида**

**k1аA +bB сC + dD (1.2.1)**

**k2**

**константа равновесия К , представляющая собой отношение констант скорости прямой и обратной реакций, запишется(1.2.2)**

**где, Кс – константа скорости реакции, зависящая от концентрации реагирующих компонентов; С i или [ i ]- равновесная молярная концентрация i - того компонента;**

**a , b , c , d – стехиометрические коэффициенты веществ.**

**В правой части уравнения (1.2.2) стоят концентрации взаимодействующих частиц, которые устанавливают при равновесии, - равновесные концентрации.**

**Уравнение (1.2.2) представляет собой математическое выражение закона действующих масс при химическом равновесии. Для реакции с участием газов константа равновесия выражается через парциальные давления, а не через их равновесные концентрации. В этом случае константу равновесия обозначают символом Кр.**

**Р i - равновесные парциальные давления i-того компонента.**

**С i - равновесная молярная концентрация компонентов.**

**a , b , c , d – стехиометрические коэффициенты веществ.**

**Состояние химического равновесия при неименных внешних условиях теоретически может сохраняться бесконечно долго. В реальной действительности, т.е. при изменении температуры, давления или концентрации реагентов, равновесии может «сместиться» в ту или иную сторону протекания процесса.**

**Изменения, происходящие в системе в результате внешних воздействий, определяется принципом подвижного равновесия – принципом Ле Шателье – Брауна . При воздействие на равновесную систему, любого внешнего фактора, равновесие в системе смещается в таком направлении, чтобы уменьшить воздействие этого фактора .**

**1. Влияние давления на равновесие химической реакции (для реакции, проходящей в газовой фазе).**

**aA + bBcC + dD**

**- если реакция идет с увеличением количества компонентов a + b < c + d, то повышение давления смещает равновесие химической реакции справа налево.**

**- если реакция идет с уменьшением количества компонентов a + b> c + d, при увеличении давления сдвиг равновесия произойдет слева направо.**

**- если количество компонентов одинаково a + b = c + d, то изменение давления не повлияет на положении равновесия.**

**2. Влияние инертного газа . Введение инертного газа подобно эффекту уменьшения давления (Ar, N2 , водяной пар). Инертный газ не участвует в реакции.**

**3. Влияние изменения концентрации реагирующих веществ. При введение дополнительного количества вещества равновесие химической реакции сместиться в ту сторону где концентрация вещества уменьшается.**

**4. Влияние температуры на химическое равновесие реакции.**

**Если к равновесной системе подводится теплота, то в системе происходят изменения, чтобы ослабить это воздействие, т.е. процессы с поглощением теплоты. При экзотермических реакциях снижение температуру сместит равновесие слева направо, а при эндотермических реакциях повышение температуры сместит равновесие справа налево.**

**Зависимость Кр от температуры – уравнение Вант – Гоффа.**

**(); lnkT 1 – lnkT 2 =**

**Примеры решения задач**

**1 . Реакция соединения азота и водорода обратима и протекает по уравнению**

**N2 + 3Н2 2NН3 . При состоянии равновесия концентрации участвующих в ней веществ были: [N2 ] = ,01 моль/л, [Н2 ] = 2,0 моль/л, [NH3 ] = 0,40 моль/л. Вычислить константу равновесия и исходные концентрации азота и водорода.**

**Решение:**

**Для приведенной реакции**

**Подставляя значение равновесных концентраций, получим= 2**

**Согласно уравнению реакции из 1 моль азота и 3 моль водорода получаем**

**2 моль аммиака, следовательно, на образование 0,4 моль аммиака пошло**

**0,2 моль азота и 0,6 моль водорода. Таким образом, исходные концентрации будут [N2 ] = 0,01 моль/л + 0,2 моль/л = 0,21 (моль/л),**

**[H2 ] = 2,0 моль/л + 0,6 моль/л = 2,6 (моль/л).**

**Ответ: Кравн = 2; С0 (N2 ) = 0,21 моль/л и С0 (Н2 ) = 2,6 моль/л.**

**2. Один моль смеси пропена с водородом, имеющей плотность по водороду 15, нагрели в замкнутом сосуде с платиновым катализатором при 320°С, при этом давление в сосуде уменьшилось на 25%. Рассчитайте выход реакции в процентах от теоретического. На сколько процентов уменьшится давление в сосуде, если для проведения эксперимента в тех же условиях использовать 1 моль смеси тех же газов, имеющей плотность по водороду 16?**

**Решение:**

**С3 Н6 + Н2 С3 Н8**

**1) Пусть ν(C3 H6 ) = х, ν(H2 ) =1-x, тогда масса смеси равна 42х + 2(1 - х) = 2 • 15 = 30,**

**откуда х = 0,7 моль, т. е. ν(C3 H6 ) = 0,7 моль, ν(H2 ) = 0,3 моль.**

**Давление уменьшилось на 25% при неизменных температуре и объеме за счет уменьшения на 25% числа молей в результате реакции. Пусть у моль Н2 вступило в реакцию, тогда после реакции осталось:ν(C3 H6 ) = 0,7 - у, ν(H2 ) = 0,3 – у, ν(C3 H8 ) = у,**

**νо6щ = 0.75 =(0,7 - у) + (0,3 - у) + у, откуда y = 0,25 моль.**

**Теоретически могло образоваться 0,3 моль С3 Н8 (H2 — в недостатке), поэтому выход равен . Константа равновесия при данных условиях равна**

**2) Пусть во втором случае ν(C3 H6 ) = a моль, ν(H2 ) = (1 – а) моль, тогда масса смеси равна 42а + 2(1 - а) = 2 • 16 = 32, откуда, а= 0,75, т. е. ν(C3 H6 ) = 0,75, ν(H2 ) = 0,25. Пусть в реакцию вступило b моль Н2 . Это число можно найти из условия неизменности константы равновесия**

**Из двух корней данного квадратного уравнения выбираем корень, удовлетворяющий условию 0 < b < 0,25, т. е. b = 0,214 моль**

**Общее число молей после реакции равно**

**νoбщ =((0,75 - 0,214) + (0,25 - 0,214) + 0,214 - 0,786) моль, т. е. оно уменьшилось на 21,4% по сравнению с исходным количеством (1 моль). Давление пропорционально числу молей, поэтому оно также уменьшилось на 21,4%.**

**Ответ: выход С3 Н8 — 83,3%; давление уменьшится на 21,4%.**

**Задачи для самостоятельного решения**

**1 . В реакции между раскаленным железом и паром**

**3Fe(тв) + 4Н2 О(г) Fe3 O4(тв) +4Н2(г) , при достижении равновесия парциальные давления водорода и пара равны 3,2 и 2,4 кПа соответственно. Рассчитайте константу равновесия.**

**2. Вычислите константы равновесия Кр КС газовой реакции**

**СО + Cl2 СОCl2, состав газовой смеси при равновесии был следующим (% по объему): СО=2,4, Cl2 =12,6, СОCl2 =85,0, а общее давление смеси при 20С составляло 1,033\*105 Па. Вычислите ΔG реакции.**

**3. Рассчитайте константу равновесия при некоторой заданной данной температуре для обратимой реакции СО + Н2 ОСО2 + Н2 , учитывая, что в состоянии равновесия концентрации участвующих в реакции веществ были равны [СО] = 0,16 моль/л, [Н2 О] = 0,32 моль/л, [СО2 ] = 0,32 моль/л, [Н2 ] = 0,32 моль/л.**

**4. В стальном резервуаре находятся карбонат кальция и воздух под давлением 1 атм. при температуре 27°С. Резервуар нагревают до 800°С и дожидаются установления равновесия. Вычислите константу равновесия Кр реакции CaCO3 СаО + СО2 при 800°С, если известно, что равновесное давление газа в резервуаре при этой температуре равно 3,82 атм., а при 27°С СаСО3 не разлагается.**

**5. Припостоянной температуре в гомогенной системе А + В = 2С установилось равновесие с равновесными концентрациями [А]=0,8 моль/ль, [В]=0,6 моль/л, [С]=1,2 моль/л. определите новые равновесные концентрации, если в систему дополнительно ввели 0,6 моль/л вещества В.**

**6. Как можно обосновать оптимальные условия промышленного синтеза аммиака с высоким выходом на основе термохимического уравнения реакции**

**N2 + ЗН2 2NH3 + 491,8 кДж и с учетом того, что при низких температурах скорость прямой реакции очень мала?**

**7. Вычислите константу равновесия ниже приведенных реакции, протекающей при стандартных условиях и при 400К.**

**а) Na2 O(к) + CO2(г) → Na2 CO3(к)**

**б) N2 O4(г) = 2NO2(г)**

**8. Уравнение реакции окисления хлорида водорода**

**4НСl(г) + O2(г) = 2H2 O(г) + 2Cl2(г) Вычислите константу равновесия этой реакции при Т=500К. Предположите способы увеличения концентрации хлора в равновесной смеси.**

**9. При смешении 2 моль уксусной кислоты и 2 моль этилового спирта в результате реакции СН3 СООН + С2 Н5 ОН = СН3 СООС2 Н5 + Н2 О к моменту наступления равновесия осталось 0,5 моль СН3 СООН и С2 Н5 ОН, а также некоторое количество эфира и воды. Определите состав равновесной смеси, если смешивают по 3 моль СН3 СООН и С2 Н5 ОН при той же температуре.**

**10. Вычислить начальные концентрации веществ в обратимой реакции**

**2СO +О2 2СО2 и константу равновесия, если равновесные концентрации составляют [СО]=0,44 моль/л, [О2 ]=0,12 моль/л, [СО2 ] =0,18 моль/л.**