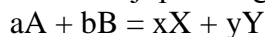


Cz. XI Stała równowagi reakcji (K)

Dla reakcji przebiegającej w układzie jednofazowym zgodnie z ogólnym równaniem

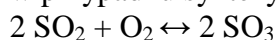


(gdzie a, b, x, y -współczynniki stechiometryczne, A, X, Y, B- wzory reagentów)wartości liczbowe stężeń molowych reagentów są powiązane zależnością (wzór w nawiasie [...])oznacza stężenie molowe danej substancji w stanie równowagi, (tzn. stężenia substratów są pomniejszone o te „ilości”, które przeszły w produkty):

$$K = \frac{[X]^x \cdot [Y]^y}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

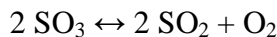
Wielkość K nazywa się stałą równowagi. Zależy ona wyłącznie od rodzaju reakcji i temperatury. Zależność wyrażona wzorem powyżej jest znana pod nazwą "prawa działania mas" i została odkryta empirycznie w latach 60. XIX wieku przez norweskich chemików Guldberga i Waagego.

Podając wartość K dla danej reakcji należy zawsze zaznaczyć, w którą stronę biegnie reakcja. w przypadku syntezy SO₃ z SO₂ i O₂ wyrażenie na stałą równowagi reakcji ma postać:



$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

podczas gdy dla reakcji zapisanej w odwrotnym kierunku:



$$K = \frac{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2}$$

Łatwo zauważyć, że wartość K reakcji zapisanej "w prawo" jest odwrotnością K reakcji zapisanej "w lewo". Wartość stałej równowagi należy więc zawsze podawać z równaniem stechiometrycznym reakcji. W przypadku reakcji przebiegających w warunkach heterofazowych typu ciecz-ciało stałe i gaz-ciało stałe, do wzoru na wartość stałej równowagi wchodzi tylko stężenia reagentów ciekłych i gazowych, na przykład:



$$K = [\text{CO}_2]$$

Zależności te są poprawne pod warunkiem, że w układzie reagującym obecne są wszystkie reagenty, nie tylko te, które występują w równaniu określającym K. Napisane za wzorami (jako dolne indeksy) symbole (s) i (g) oznaczają stan skupienia reagentów : stały lub gazowy. Reagenty ciekłe oznacza się symbolem (c).

Obliczenia wartości K na podstawie składu mieszaniny w stanie równowagi, a zwłaszcza

obliczenia odwrotne, czyli pozwalające wyznaczyć skład mieszaniny w stanie równowagi na podstawie wartości stałej równowagi i stężeń substratów, mają duże znaczenie praktyczne, na przykład w technologii chemicznej.

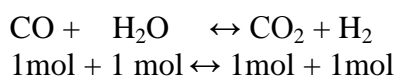
Przykładowe zdania

Zad. 1

Stała równowagi reakcji odwracalnej opisanej równaniem:

$\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \leftrightarrow \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ wynosi 1 ($K = 1$). Oblicz stężenia reagentów w stanie równowagi, jeżeli mieszaninę o wyjściowym stężeniu 3 mole CO i 6 moli H_2O w zamkniętym naczyniu o objętości 1dm^3 ogrzano do temperatury 1100K

Rozwiązanie



Z powyższego równania reakcji wynika, że końcowe stężenie molowe $[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = x$, ponieważ 1 mol tlenu z cząsteczki wody jest przekazany na 1 mol powstającego tlenku węgla(IV).

$$\text{Stąd: } 1 = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{x^2}{(3\text{mol} - x) \cdot (6\text{mol} - x)} = \frac{x^2}{18 + x^2 - 9x}$$

$$18 + x^2 - 9x = x^2$$

$$-9x = -18\text{mol}$$

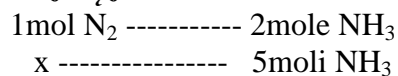
$$x = 2\text{ mole,}$$

Odpowiedź; stężenia reagentów w stanie równowagi: $[\text{CO}_2] = 2\text{mole}$, $[\text{H}_2] = 2\text{mole}$, $[\text{CO}] = 1\text{mol}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 4\text{mole}$.

Zad. 2

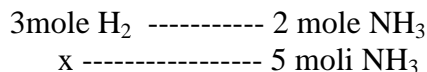
W stanie równowagi reakcji: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ stężenia substancji wynoszą odpowiednio ; azotu – $3,0\text{mol/dm}^3$, wodór - 4mol/dm^3 , amoniak- 5mol/dm^3 . Oblicz wyjściowe stężenia azotu i wodoru.

Rozwiązanie:



$$x = 2,5\text{ mola}$$

$$n_p(\text{N}_2) = 3\text{mole} + 2,5\text{mola} = 5,5\text{mola}$$



$$x = 7,5\text{ mola}$$

$$n_p(\text{H}_2) = 4\text{mole} + 7,5\text{mola} = 11,5\text{mola}$$

Zad. 3

W jaki sposób wpłynie podwyższenie temperatury układu na przebieg reakcji przedstawionej poniższym równaniem: $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$; $\Delta H = 182\text{kJ}$?

?	<i>Szybkość reakcji</i>	<i>Stała szybkości reakcji</i>	<i>Stała równowagi reakcji</i>
a	<i>Wzrośnie</i>	<i>Wzrośnie</i>	<i>Wzrośnie</i>
b	<i>Wzrośnie</i>	<i>Zmaleje</i>	<i>Wzrośnie</i>
c	<i>Wzrośnie</i>	<i>Wzrośnie</i>	<i>Zmaleje</i>
d	<i>Zmaleje</i>	<i>Zmaleje</i>	<i>Zmaleje</i>

Analiza problemu: $\Delta H = 182\text{kJ}$ ma wartość dodatnią, więc jest to reakcja endoenergetyczna, czyli wymagająca dostarczenia energii z otoczenia do układu. Podwyższenie temperatury do układu zwiększy szybkość reakcji, stała szybkości reakcji wzrośnie i stała równowagi reakcji wzrośnie, czyli **odpowiedź a.** (wpływ zmiany temperatury na szybkość opisuje reguła van't Hoffa - zmiana temperatury o 10°C zwiększa szybkość reakcji 2-4-krotnie.

$$\frac{v_{T_1}}{v_{T_2}} = \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = \frac{t_{T_1}}{t_{T_2}} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$$

v – szybkość reakcji, k – stała szybkości reakcji, t – czas reakcji. ($2 \leq \gamma \leq 4$), jeżeli nie jest podana w zadaniu, to należy przyjąć wartość 2, $\Delta T = T_1 - T_2$.

Zad. 4

$\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{NO}(\text{g})$; $\Delta H^\circ < 0$. W którą stronę przesunie się stan równowagi reakcji opisanej powyższym równaniem gdy nastąpi: I. wzrost ciśnienia, II. spadek temperatury, III. zmniejszenie stężenia NO?

?	<i>Wzrost ciśnienia</i>	<i>Spadek temp.</i>	<i>Zmniejszenie produkt.</i>
a	<i>W prawo</i>	<i>W prawo</i>	<i>W prawo</i>
b	<i>Nie zmieni się</i>	<i>W lewo</i>	<i>W prawo</i>
c	<i>Nie zmieni się</i>	<i>W prawo</i>	<i>W lewo</i>
d	<i>W lewo</i>	<i>W prawo</i>	<i>W lewo</i>

Analiza problemu i rozwiązanie : Jest to reakcja egzoenergetyczna $\Delta H^\circ < 0$, (reguła Le Chateliera – Brauna – reguła przekory: dot. reakcji odwracalnych: jeżeli na układ będący w stanie równowagi chemicznej działa jakiś bodziec zewnętrzny (ciśnienie, temperatura, usunięcie/dodanie reagenta, to układ działa PRZEKORNIE , tzn przeciwdziała zmianie, jaką wywołał bodziec.

<i>Bodziec zewnętrzny</i>	<i>Typ reakcji</i>	<i>Kierunek reakcji</i>
<i>Wzrost temp.*</i>	<i>Egzoenergetyczna</i>	<i>Substratów</i>
<i>Wzrost temp.*</i>	<i>Endoenergetyczna</i>	<i>Produktów</i>
<i>Wzrost ciśnienia</i>	<i>Następuje zmiana objętości reagentów $V_{\text{sub}} > V_{\text{produkt}}$</i>	<i>Produktów</i>
<i>Wzrost ciśnienia</i>	<i>Następuje zmiana objętości reagentów $V_{\text{sub}} < V_{\text{produkt}}$</i>	<i>Substratów</i>
<i>Usunięcie produktu</i>	<i>Dowolna</i>	<i>Produktu</i>
<i>Dodanie substratu</i>	<i>Dowolna</i>	<i>Produktu</i>

* obniżenie temp. efekt odwrotny.

Odpowiedź a.

Zadania do samodzielnego rozwiązania**Zad. 1**

W reakcji opisanej równaniem: $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{HCl}(\text{g})$ przy początkowym stężeniu wodoru $0,75\text{mol/dm}^3$ i chloru $0,5\text{mol/dm}^3$, po osiągnięciu stanu równowagi stężenie HCl wynosiło $0,5\text{mol/dm}^3$. Oblicz stężenia równowagowe H_2 i Cl_2 w opisanym układzie.

Zad.2

Oblicz stałą równowagi chemicznej dla reakcji: $2\text{NO}_2 \leftrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ jeżeli stężenia substancji w stanie równowagi wynoszą $\text{NO}_2 - 0,06\text{mol/dm}^3$, $\text{NO} - 0,24\text{mol/dm}^3$, $\text{O}_2 - 0,12\text{mol/dm}^3$.

Zad.3

Ustal, w którą stronę przeniesie się stan równowagi reakcji opisanej równaniem:



?	Wzrost temp.	Dodanie katalizatora*	Zwiększenie stężenia O_2
a	W lewo	Nie zmieni się	W lewo
b	W prawo	W prawo	W prawo
c	W prawo	W lewo	W prawo
d	W lewo	Nie zmieni się	W prawo

* katalizator przyspiesza osiągnięcie stanu równowagi.