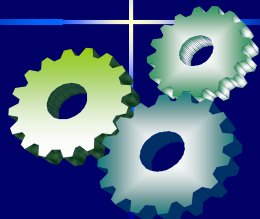


# Wykład z Chemii Ogólnej i Nieorganicznej

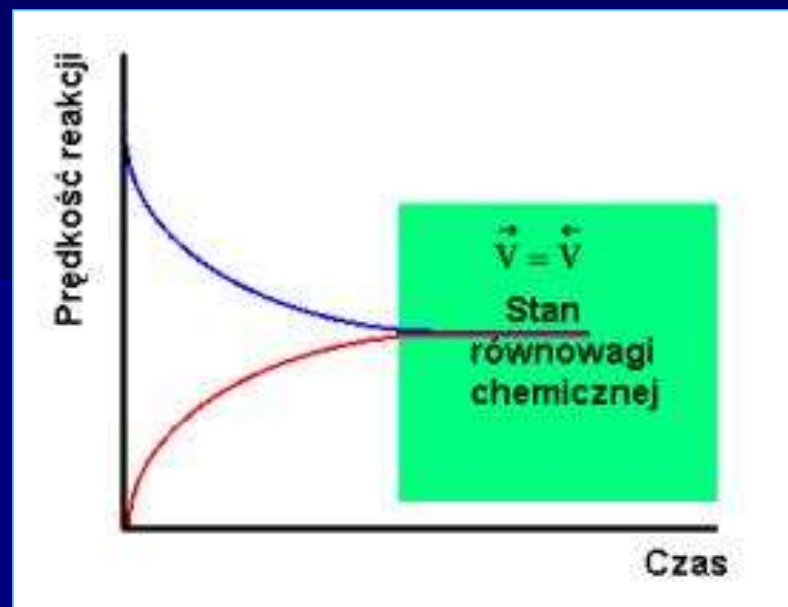
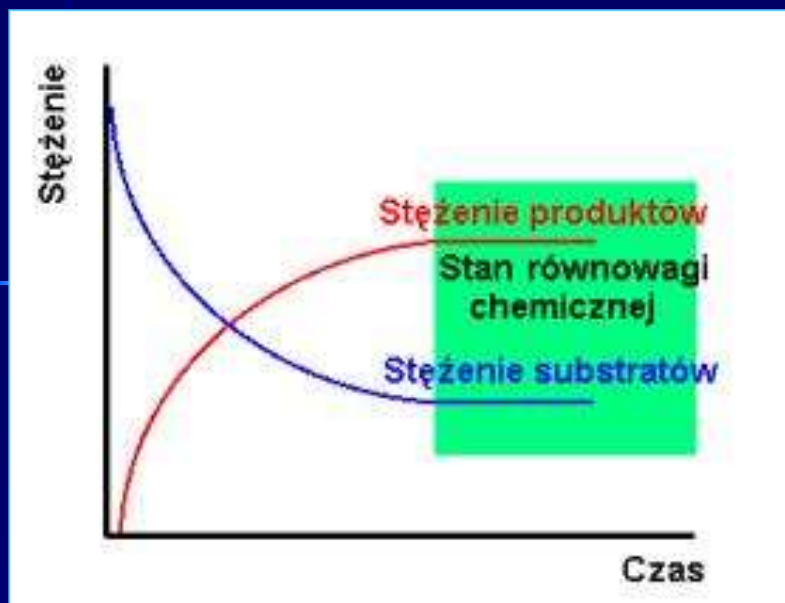


## Część 5

## ELEMENTY STATYKI CHEMICZNEJ

Katedra Chemii Fizycznej  
Collegium Medicum w Bydgoszczy  
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu  
Prof. dr hab. n.chem. Piotr Cysewski  
[piotr.cysewski@cm.umk.pl](mailto:piotr.cysewski@cm.umk.pl)  
[www.chemfiz.cm.umk.pl/dydaktyka](http://www.chemfiz.cm.umk.pl/dydaktyka)

# Stan równowagi dynamicznej - Odwracalność reakcji chemicznych



Dla określenia, że dana reakcja osiąga w danych warunkach stan równowagi stosuje się w równaniach chemicznych znak strzałki (znak równowagi) w obu kierunkach



Jedną strzałkę stosuje się gdy:

- układ nie osiąga stanu równowagi np. podczas rozpuszczania metalu (cynku) w kwasie siarkowym w naczyniu otwartym
- przy teoretycznym założeniu 100 % wydajności (np. przy obliczaniu efektów cieplnych) ciepła reakcji.
- jeżeli proces rozpatruje się w jednym kierunku w celu podania równania kinetycznego na szybkość reakcji w jedną stronę.



**Przykład:**

**Reakcja odwracalna wyraża się równaniem:**



**W stanie równowagi stężenia ciał biorących udział w reakcji były równe:**

$$\mathbf{c_A = 0,5 \text{ mol / l}}$$

$$\mathbf{c_B = 1,0 \text{ mol / l}}$$

$$\mathbf{c_C = 2,0 \text{ mol / l}}$$

**Obliczyć stałą równowagi i stężenia wyjściowe substancji A i B.**

**Rozwiązanie:**

$$\mathbf{K = \frac{c_C}{c_A \cdot c_B^2}}$$

$$\mathbf{K = \frac{2}{0,5 \cdot 1^2} = 4}$$

z 1 mola A i 2 moli B powstaje 1 mol C na utworzenie 2 moli C zostało zużyte 4 mole B i 2 mole A, stężenia wyjściowe substancji A i B były równe :

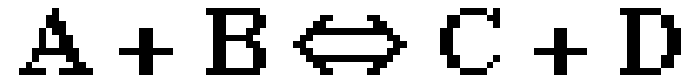
$$\mathbf{c_A = 2 + 0,5 = 2,5 \text{ mol / l}}$$

$$\mathbf{c_B = 4 + 1,0 = 5,0 \text{ mol / l}}$$



**Przykład:**

Reakcja przebiega według równania :



stała równowagi w pewnej temperaturze wynosi  $3 \cdot 10^{-2}$ . Obliczyć stężenie substancji B w stanie równowagi jeżeli pozostałe stężenia równowagowe mają wartości :

$$c_A = 0,5 \text{ mol / l}$$

$$c_B = 0,2 \text{ mol / l}$$

$$c_D = 0,1 \text{ mol / l}$$

**Rozwiązanie:**

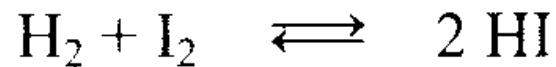
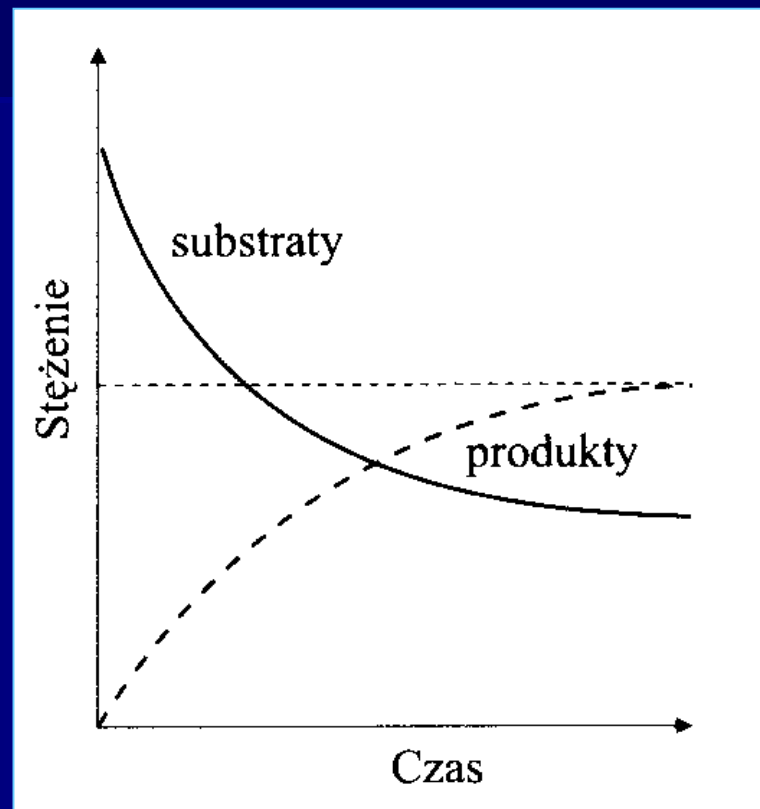
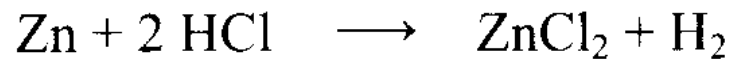
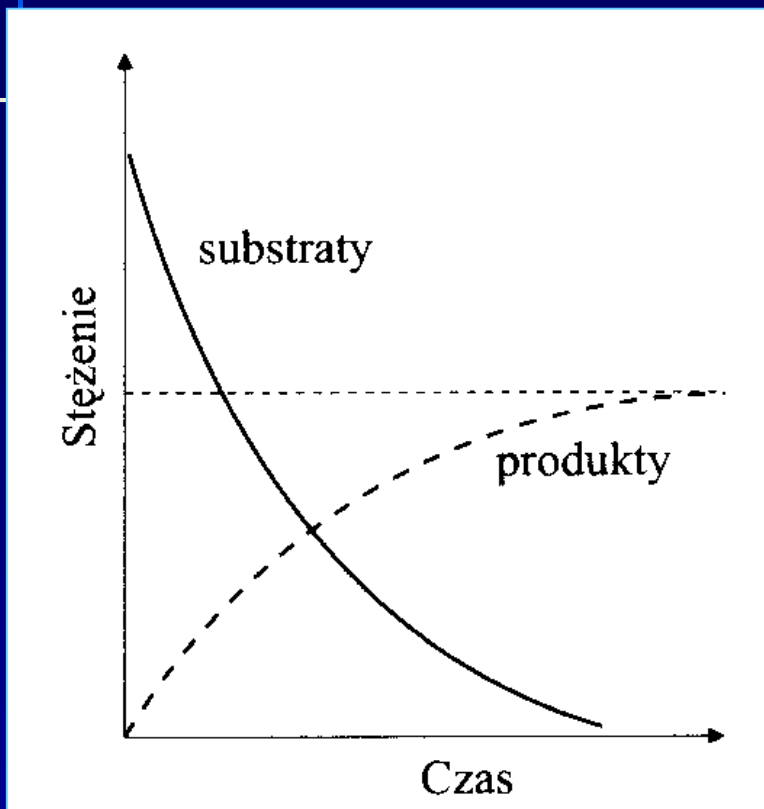
$$K = \frac{c_C \cdot c_D}{c_A \cdot c_B}$$

$$3 \cdot 10^{-2} = \frac{0,2 \cdot 0,1}{0,5 \cdot c_B}$$

$$c_B = \frac{0,2 \cdot 0,1}{0,5 \cdot 3 \cdot 10^{-2}} = 1,33$$

# Przykład obliczania stanu równowagi

Czy podpisy pod rysunkami umieszczono poprawnie, czy też należy zamienić je miejscami?



# Przykład obliczania stanu równowagi

W temperaturze 298K, w stanie równowagi, stężenia substancji reagujących zgodnie z równaniem reakcji:  $A + 2 B \rightleftharpoons C$ , wynoszą:  $[A] = 0,6 \text{ mol/l}$ ,  $[B] = 1,2 \text{ mol/l}$ ,  $[C] = 2,16 \text{ mol/l}$   
Oblicz stałą równowagi i stężenia wyjściowe w tej temperaturze.

## Rozwiązanie:

	A	2 B	$\rightleftharpoons$	C
na podstawie reakcji reaguje i powstaje:	1	2		1
w stanie początkowym:	x	y		-
w równowadze:	0,6	1,2		2,16
utworzyło się produktów:	-	-		2,16
zgodnie z reakcją przereagowało substratów	2,16	4,32		
<hr/>				
stężenia wyjściowe	$x = 0,6 + 2,16$ $x = 2,76$	$y = 1,2 + 4,32$ $y = 5,52$		

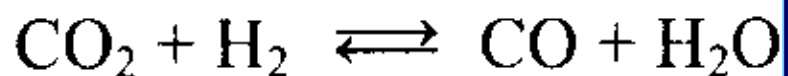
$$K = \frac{[C]}{[A][B]^2}$$

$$K = \frac{2,16}{0,6 \cdot (1,2)^2} = 2,5$$

# Przykład obliczania stanu równowagi

Podczas ogrzewania mieszaniny dwutlenku węgla i wodoru w zamkniętym naczyniu ustaliła się równowaga zgodnie z równaniem:

Stała równowagi w tej temperaturze jest równa jeden. Oblicz stężenie



równowagowe reagentów jeżeli początkowe stężenie wyniosły 2M dla  $\text{CO}_2$  oraz 5M dla  $\text{H}_2$ .

## Rozwiązanie:

	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}$	$\text{H}_2\text{O}$
na podstawie reakcji reaguje i powstaje:	1	1		1	1
w stanie początkowym:	2	5		–	–
utworzyło się produktów:	–	–		x	x
przereagowało substratów:	x	x		–	–
<hr/>					
w równowadze:	$2 - x$	$5 - x$		x	x

$$K = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$$

$$K = \frac{x^2}{(2-x)(5-x)} = 1$$

$$x = 1,42 \text{ mol/l}$$

## Stężenia równowagowe:

$$[\text{CO}_2] = 2 - 1,42 = 0,58 \text{ mol/l}$$

$$[\text{H}_2] = 5 - 1,42 = 3,58 \text{ mol/l}$$

$$[\text{CO}] = 1,42 \text{ mol/l}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1,42 \text{ mol/l}$$

# Przykład obliczania stanu równowagi

Jodowodór podczas ogrzewania ulega rozpadowi na pierwiastki.  
W pewnej temperaturze stała równowagi wynosi  $1/64$ .  
Jaki procent jodowodoru uległ rozpadowi, jeżeli jego wyjściowe stężenie wynosiło  $2M$ .

Rozwiązanie:

	$2 \text{ HI}$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_2$	$\text{I}_2$
Ilości stechiometryczne	2		1	1
Stan początkowy	2		–	–
Przereagowało/utworzyło się	$2x$		$x$	$x$
W stanie równowagi:	$2 - 2x$		$x$	$x$

$$K = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

$$\frac{1}{64} = \frac{x^2}{(2 - 2x)^2}$$

$$\frac{1}{8} = \frac{x}{2 - 2x}$$

$$x = 0,2 \text{ mol/l}$$

Przereagowało  $2x$  jodowodoru, czyli  $2 \cdot 0,2 \text{ mol/l} = 0,4 \text{ mol/l}$ .

Skoro  $2 \text{ mol/l HI}$  stanowi  $100\%$ ,  
to  $0,4 \text{ mol/l HI}$  stanowi  $x\%$

$$\frac{2 \text{ mol/l}}{0,4 \text{ mol/l}} = \frac{100\%}{x\%}$$

$$x = 20\%$$



# Reguła przekory Le Chatelier-Browna

Układ samoczynnie dąży do stanu równowagi jeżeli zostanie zakłócony stan równowagi przez bodźce zewnętrzne. W układzie rozpoczyna się taka przemiana, która będzie przeciwdziałała zakłóceniom prowadząc do osiągnięcia ponownego stanu równowagi.

Przemiany zainicjowane działaniem bodźca przebiegają, aż do ponownego zrównoważenia się szybkości reakcji przebiegających w przeciwnych kierunkach. Po pewnym czasie równowaga znów się ustala, ale już przy innych niż poprzednio stężeniach.

Jeżeli układ będący w stanie równowagi poddamy działaniu zewnętrznemu, tj. zmianie stężenia reagentów, zmianie ciśnienia lub zmianie temperatury, to w układzie tym przesuwają się równowaga chemiczna w kierunku kompensacji tych zmian.

**Wpływ czynników na równowagę chemiczną**

**Stężenia**

**Temperatura**

**Ciśnienie**

**Katalizator**



**Przykład:**



**Wpływ zmiany stężenia na stan równowagi**

**W temp. 2400 °C stała równowagi wynosi:  $4 \cdot 10^{-3}$ . Jak zmieni się wydajność procesu - w którą stronę przesunie się równowaga, jeżeli oba gazowe substraty zamiast w stosunku stężeniowym 1:1 zamieszamy w stosunku 4 : 1 (czterokrotnie zwiększymy stężenie  $\text{N}_2$ ).**

**Rozwiązanie:**

**Przypadek I: substraty zmieszane w stosunku 1:1**

Reagenty	Stan wyjściowy	Ilość otrzymanego produktu i ilość przereagowanego substratu	Stan równowagowy
$\text{N}_2$	1	$\frac{x}{2}$	nie przereagowało (zostało) $1 - \frac{x}{2}$
$\text{O}_2$	1	$\frac{x}{2}$	nie przereagowało (zostało) $1 - \frac{x}{2}$
NO	-	x	otrzymano x

$$K_c = \frac{(c_{\text{NO}})^2}{c_{\text{O}_2} \cdot c_{\text{N}_2}}$$

$$4 \cdot 10^{-3} = \frac{x^2}{\left(1 - \frac{x}{2}\right) \cdot \left(1 - \frac{x}{2}\right)} = \frac{x^2}{\left(1 - \frac{x}{2}\right)^2}$$

$$x = 0.03$$



## Przykład (cd)

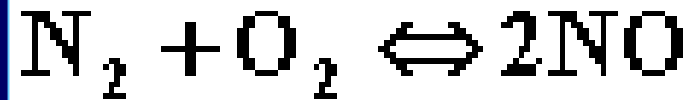
Przypadek II: zmieszano substraty w stosunku 4:1

Reagenty	Stan wyjściowy	Ilość otrzymanego produktu i ilość przereagowanego substratu	Stan równowagowy
$N_2$	4	$\frac{y}{2}$	nie przereagowało (zostało) $4 - \frac{y}{2}$
$O_2$	1	$\frac{y}{2}$	nie przereagowało (zostało) $1 - \frac{y}{2}$
$NO_2$	-	$y$	otrzymano $y$

$$K_c = 0.4 \cdot 10^{-3} = \frac{y^2}{\left(4 - \frac{y}{2}\right) \cdot \left(1 - \frac{y}{2}\right)}$$

$$y = 0.05$$

## Wpływ zmiany stężenia na stan równowagi



### Wnioski:

- Ze wzrostem stężeń substratów wydajność wzrosła:  
w pierwszym przypadku otrzymano 0.03 mola  
w drugim przypadku otrzymano 0.05 mola
- Równowaga przesunęła się z lewo na prawo w kierunku syntezy NO
- Stała  $K_c$  pozostaje bez zmiany, ma tę samą wartość, gdyż reakcja przebiega w stałej temperaturze.
- Wzrost stężenia substratów, w układzie powoduje przesunięcie równowagi z lewa na prawo w kierunku syntezy produktu, tym samym zwiększa wydajność procesu.

## Wpływ zmian ciśnienia na stan równowagi



Zmiana ciśnienia wywiera wpływ na wydajność reakcji jedynie wtedy, gdy liczba moli produktów reakcji jest różna od liczby substratów. z 4 moli substratów powstaje 2 mole produktów,  $\Delta n = - 2$ .

- Reakcji przebiegającej z lewa na prawo, towarzyszy zmniejszenie ilości moli. Wzrost ciśnienia w układzie, w którym zachodzi reakcja syntezy amoniaku, spowoduje przesunięcie równowagi w kierunku kompensacji ciśnienia, czyli w kierunku zmniejszenia ilości moli (tzn. w kierunku syntezy amoniaku)
- W przypadku gdy  $\Delta n < 0$  wzrost ciśnienia powoduje przesunięcie równowagi w prawo w kierunku zmniejszenia ilości moli.
- w przypadku gdy  $\Delta n > 0$  np. w procesie: wzrost ciśnienia powoduje przesunięcie równowagi w lewo w kierunku tworzenia  $\text{N}_2\text{O}_4$  tj. w kierunku zmniejszenia ilości moli.
- w przypadku gdy  $\Delta n = 0$ , liczba moli produktów = liczbie moli substratów: zmiana ciśnienia nie wywołuje żadnych zmian w układzie znajdującym się w stanie równowagi.