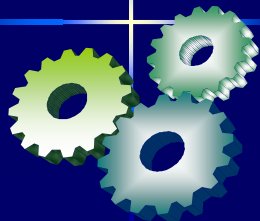


Wykład z Chemii Ogólnej i Nieorganicznej

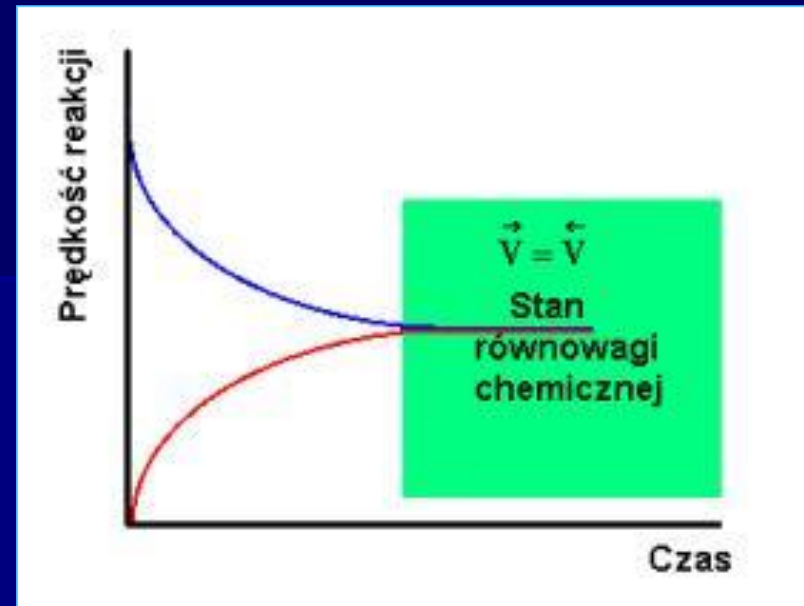
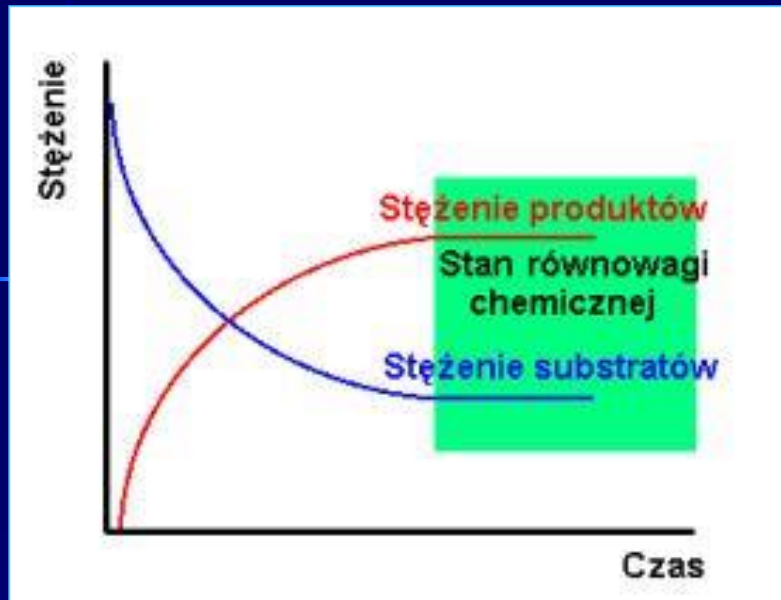


Część 5

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
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 :

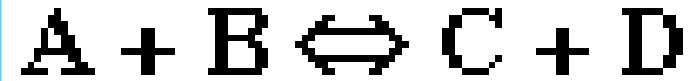
$$\mathbf{c_A = 2 + 0,5 = 2,5 \text{ mol / l}}$$

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



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:

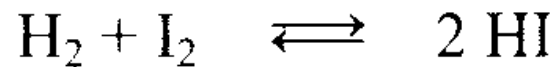
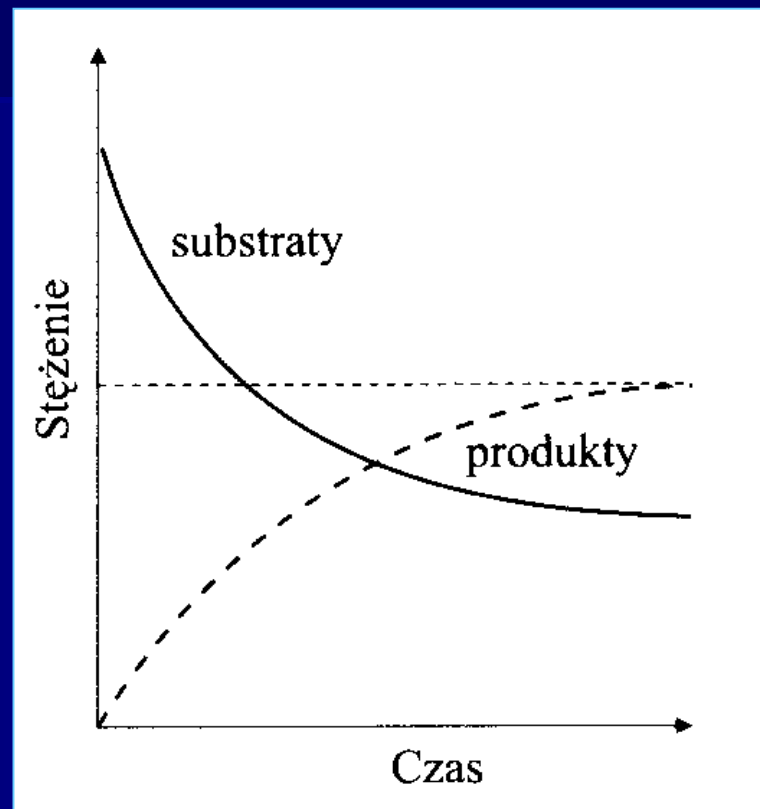
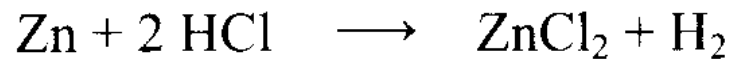
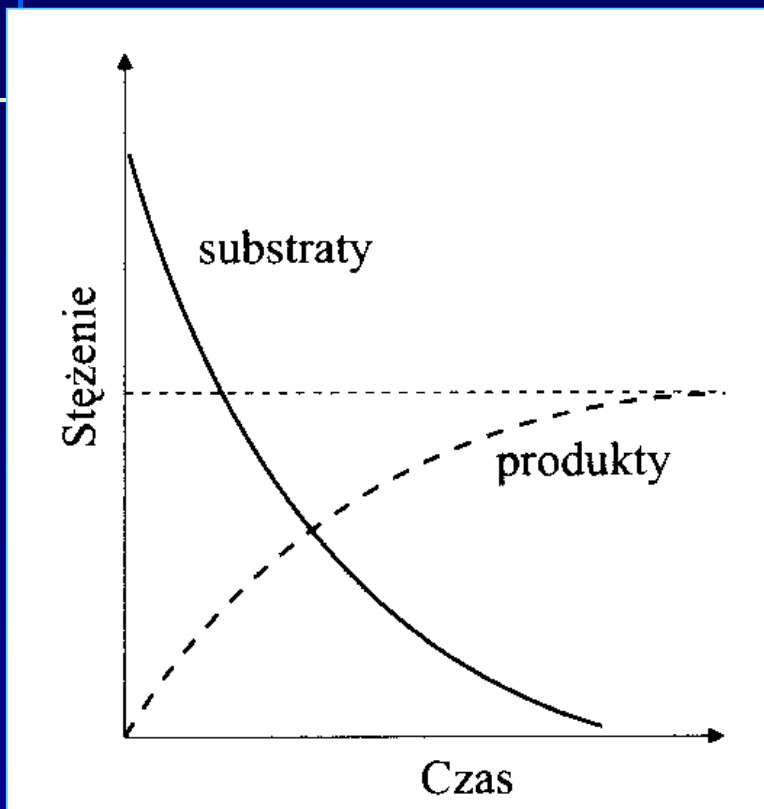
$$K = \frac{c_C \cdot c_D}{c_A \cdot c_B}$$

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

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

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	$x = 0,6 + 2,16$ $x = 2,76$	$y = 1,2 + 4,32$ $y = 5,52$		

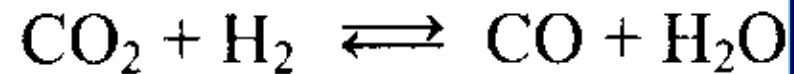
$$K = \frac{[C]}{[A][B]^2}$$

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

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 CO_2 oraz 5M dla H_2 .

Rozwiązanie:

	CO_2	H_2	\rightleftharpoons	CO	H_2O
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 HI	\rightleftharpoons	H_2	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 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 przesuną 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 N_2).

Rozwiązanie:

Przypadek I: substraty mieszane w stosunku 1:1

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

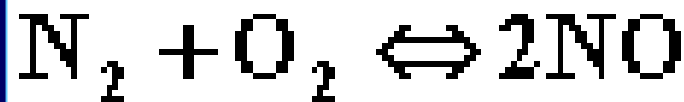
Przypadek II: zmieszano substraty w stosunku 4:1

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 N_2O_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.