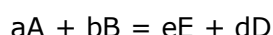


Odwracalność przemiany chemicznej

Na ogół wszystkie reakcje chemiczne są odwracalne, tzn. z danych substratów tworzą się produkty, a jednocześnie produkty reakcji ulegają rozkładowi na substraty. Fakt ten w równaniach chemicznych często zaznaczamy dwoma przeciwnie skierowanymi strzałkami \rightleftharpoons .

Reakcje nieodwracalne należą do wyjątków i biegają z reguły wtedy, gdy jeden z produktów opuszcza środowisko reakcji.

Rozpatrzmy ogólną reakcję w której a moli substancji A oraz b moli substancji B tworzy e moli substancji E i d moli substancji D.

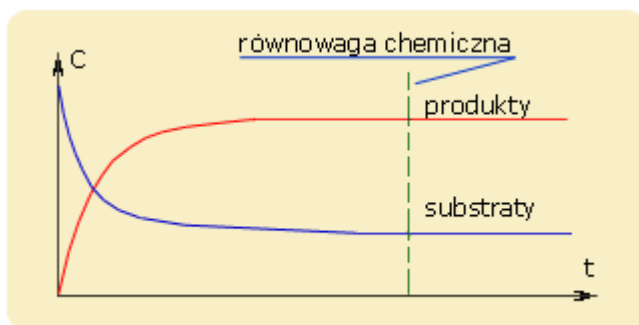


Szybkość v_1 przemiany substratów w produkty będzie zgodnie z równaniem /8-26/ opisana równaniem

$$v_1 = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b \quad /8-38/$$

gdzie: [A], [B] - stężenia substratów

Szybkość v_1 maleje w czasie trwania reakcji w miarę zmniejszania się stężenia substratów A i B. Z chwilą pojawienia się pierwszych ilości produktów E i D może wystąpić proces odwrrotny, tj. produkty mogą ulegać przemianie odwrótnej z utworzeniem substratów A i B z szybkością v_2 .



Rys.6 Zmiany stężeń substratów i produktów w czasie biegu reakcji chemicznej

Szybkość v_2 tej odwrótnej przemiany będzie wynosiła.

$$v_2 = k_2 \cdot [E]^e \cdot [D]^d \quad /8-39/$$

gdzie: [E], [D] - stężenia produktów i będzie rosła w czasie trwania reakcji, wskutek nagromadzenia się coraz większych ilości produktów E i D. Zmiany stężeń substratów i produktów reakcji chemicznej w czasie jej trwania zilustrowane są na rys.6

Gdy temperatura T reagującego układu jest stała w czasie procesu, wtedy zmiany szybkości reakcji wprost i reakcji odwrótnej spowodowane są jedynie zmianami stężeń reagujących substancji. Po pewnym czasie trwania reakcji ustali się stan równowagi chemicznej, w którym szybkości reakcji w obu kierunkach będą równe.

$$v = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_2 \cdot [E]^e \cdot [D]^d \quad /8-40/$$

Po przekształceniu równania /8-40/ otrzymamy.

$$K_c = \frac{[E]^e \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \frac{k_1}{k_2}$$

/8-41/

Iloraz dwóch stałych szybkości reakcji k_1 i k_2 jest w danej temperaturze stały.

Stała K_c w równaniu /8-41/ nazywa się stałą równowagi chemicznej, odniesioną do stężeń molowych reagentów.

Wzór /8-41/ nazywa się **stałą równowagi** i wyraża prawo działania mas i nazywane też prawem **Guldberga-Waagego**.

Stwierdza ono, że w stanie równowagi chemicznej (dla $T = \text{const}$) stosunek iloczynu stężeń molowych produktów reakcji do stosunku iloczynu stężeń molowych substratów jest wielkością stałą, przy czym wartości stężenia produktu i substratu należy podnieść do potęgi równej współczynnikowi stechiometrycznemu danego reagentu.

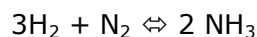
Stała równowagi K_c jako iloraz stałych szybkości wprost i reakcji odwrotnej nie zależy od stężenia wyjściowego substratów, ani od zastosowania katalizatora. Zależy ona jedynie od rodzaju reagujących substancji i od temperatury.

Stężeniowa stała równowagi K_c opisuje najczęściej stan równowagi w roztworach, np. dla reakcji.



$$K_c = \frac{C_{CH_3COOC_2H_5} \cdot C_{H_2O}}{C_{C_2H_5OH} \cdot C_{CH_3COOH}}$$

Dla reakcji biegnącej w fazie gazowej, np. reakcji syntezy amoniaku z wodoru i azotu



Zamiast stężeń we wzorze /8-41/ wygodniej jest stosować ciśnienia cząstkowe reagentów p_A, p_B, p_E, p_D

$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3}$$

Stałą K_p nazywamy **ciśnieniową stałą równowagi**.

Stałe równowagi dla niektórych często spotykanych reakcji przyjęły charakterystyczne nazwy.

Dla reakcji dysocjacji, np. kwasów w roztworach, nazywamy **stałą dysocjacji**.

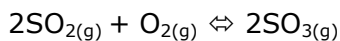


mamy

$$K_c = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Znajomość prawa zachowania masy ma praktyczne zastosowanie, min. do bilansowania materiałowego układu w którym przebiega reakcja odwracalna.

Przykład 1: Zmieszano 5 moli SO₂ oraz 3 mole O₂. Po osiągnięciu stanu równowagi układ zawierał 4 mole SO₃. Oblicz ilości (liczby moli) poszczególnych reagentów w stanie równowagi.



Zmiany ilości poszczególnych reagentów wynikają z ich współczynników stechiometrycznych. W celu rozwiązania zadania przyjmujemy jako niewiadomą x ilość (w molach) SO₂, który uległ przemianie.

Składnik	Ilość początkowa (mol)	Zmiana wybranego reagentu (mol)	Ilość w stanie równowagi (mol)
SO ₂	5,0	-x	5,0 - x
O ₂	3,0	-x/2	3,0 - x/2
SO ₃	0,0	x	x

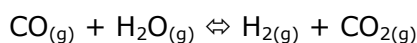
Sumaryczna ilość reagentów w stanie równowagi

$$N = 8,0 + (-x - x/2 + x) = 8,0 - x/2$$

Mamy daną równowagową ilość SO₃ (x = 4,0), którą podstawiamy do wyrażeń w ostatniej kolumnie tablicy i obliczamy ilości poszczególnych składników

$$\text{SO}_2 = 5,0 - 4,0 = 1,0 \text{ mola}, \text{O}_2 = 3,0 - 2,0 = 1,0 \text{ mola}$$

Przykład 2: Oblicz skład mieszaniny jaka powstała podczas odwracalnej reakcji chemicznej



wiedząc że zmieszano 2 mole tlenku węgla ze stechiometryczną ilością pary wodnej a układ zawiera 1,6 mola wodoru (H₂)

W stanie stechiometrycznej równowagi ilość dwutlenku węgla (CO₂) jest równa ilości wodoru (H₂) i wynosi nCO₂ = 1,6 mola. Ilość tlenku węgla, która nie przereagowała wyniesie nCO = 2,0 - 1,6 = 0,4 mola i odpowiednio nH₂O = 2,0 - 1,6 = 0,4 mola.

Reguła przekory

Wpływ zmian stężenia reagentów, ich ciśnienia oraz temperatury na stan równowagi reakcji, określa jakościowo reguła **Le Chateliera-Brauna**, zwana też **regułą przekory**. Reguła ta brzmi:

Jeżeli układ będący w stanie równowagi poddamy działaniu bodźca zewnętrznego (tj. zmiana stężenia reagentów, zmiana ciśnienia lub temperatury), to w układzie tym zajdą takie przemiany, które działanie tego bodźca zmniejszą.

Reguła przekory pozwala przewidzieć wpływ zmian stężenia jednej z substancji uczestniczącej w reakcji na stan równowagi chemicznej układu.

Wpływ zmian warunków na równowagi chemiczne

W reakcjach odwracalnych produkty przekształcają się z powrotem w substraty; w stanie równowagi szybkości reakcji w obu kierunkach są takie same (v₁ = v₂)



Niezależnie od tego, czy wyjściowa mieszanina składa się z A i B czy C i D w stanie równowagi podany stosunek iloczynu stężeń reagentów ma taką samą wartość.

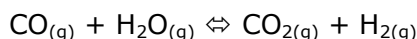
$$K_c = \frac{[E]^e \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \frac{k_1}{k_2}$$

Poniżej przeanalizowane zostaną przykłady zachowania układów w stanie równowagi, po zmianie parametrów, takich jak; zmiana stężenia, wpływ zmian temperatury, wpływ zmian ciśnienia

Zmiana stężenia - wprowadzenie pewnej ilości reagentu

Jeżeli do układu w stanie równowagi dodatkowo wprowadzimy pewną ilość reagentu (substratu lub produktu) to stan równowagi przesunie się w kierunku zmniejszenia jego wartości w układzie. Podobnie, jeżeli z układu usuniemy pewną ilość jednego składnika, to zajdą przemiany, które zmniejszą jego ubytek.

Przykład: Jak wpłynie na równowagę chemiczną zwiększenie stężenia pary wodnej dla reakcji chemicznej



$$K_c = \frac{\text{CO}_2(g) \cdot \text{H}_2(g)}{\text{CO}_{(g)} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(g)}}$$

W wyniku dodawania dodatkowej ilości pary wodnej ($\text{H}_2\text{O}_{(g)}$) nastąpi przemiana dodatkowej ilości $\text{CO}_{(g)}$ w $\text{CO}_2(g)$ i $\text{H}_2(g)$ co wynika z wyżej napisanego równania na stałą równowagi chemicznej. Powyższe rozważania potwierdzają wyniki badań.

Stosunek $n\text{CO}_{(g)}/n\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	Procent CO, który uległ przemianie
1,0	45,2
10,0	87,6

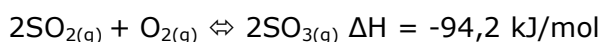
Wpływ temperatury

Jeżeli czynnikiem naruszającym równowagę chemiczną jest zmiana temperatury, to w zależności od efektu cieplnego danej reakcji należy oczekiwać dwojakiego rodzaju skutków.

Podwyższenie temperatury w układzie przesunie stan równowagi na korzyść reakcji endotermicznej, której towarzyszy pochłanianie ciepła, natomiast obniżenie temperatury układu przesunie równowagę w kierunku reakcji egzotermicznej, której towarzyszy wydzielanie ciepła.

Należy jednak podkreślić, że podwyższenie temperatury zawsze wywiera korzystny wpływ na szybkość reakcji, a więc i na szybkość ustalania się równowagi, co nie jest sprzeczne z regułą przekory.

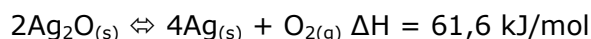
Przykład 1: Jak wpłynie wzrost temperatury na położenie stanu równowagi reakcji.



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

Przy wzroście temperatury wartość stałej równowagi K_c tej reakcji maleje, ponieważ $\Delta H < 0$. Oznacza to, że po podgrzaniu ustali się stan równowagi, w którym ilość SO_3 zmaleje, a ilość SO_2 i O_2 odpowiednio wzrośnie. Znajdzie endotermiczna reakcja rozpadu SO_3 na SO_2 i O_2 ($\Delta H = +94,2 \text{ kJ/mol}$). Zgodnie z regułą przekory po podwyższeniu temperatury zachodzi reakcja, która wymaga dostarczenia ciepła ($\Delta H > 0$), co prowadzi do obniżenia temperatury układu.

Przykład 2: Jak wpłynie wzrost temperatury na położenie równowagi reakcji

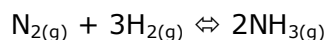


W podanym przykładzie, gdy $\Delta H > 0$ wzrost temperatury przesunie stan równowagi na korzyść produktów, tzn. większa ilość Ag_2O ulegnie rozpadowi.

Wpływ ciśnienia

Zmiany ciśnienia wpływają na położenie stanu równowagi dla reakcji chemicznych przebiegających w fazie gazowej, gdzie następuje zmiana objętości. Dla wyjaśnienia rozpatrzmy trzy typy reakcji;

Typ 1. To reakcja syntezy, w wyniku której z kilku substratów powstaje jeden produkt. Przykładem jest reakcja otrzymywania amoniaku.



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}$$

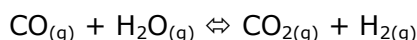
W warunkach $p, T = \text{const}$ objętość produktów jest mniejsza niż objętość substratów - przemiana substratów w produkty powoduje zmniejszenie sumarycznej ilości reagentów. Jeżeli zakłócimy stan równowagi układu zwiększając ciśnienie, to nastąpi przemiana dodatkowej ilości substratów w produkty, w wyniku czego zmniejszy się sumaryczna ilość reagentów w układzie a tym samym ciśnienie.

Typ 2. To reakcja, gdzie z jednego substratu powstaje kilka produktów. Przykładem jest reakcja.



Efekt wzrostu ciśnienia jest odwrotny niż w reakcji I typu - stan równowagi zostaje przesunięty na korzyść substratów.

Typ 3. To reakcja gdzie nie następuje zmiana objętości. Przykładem jest reakcja.



Zmiany ciśnienia nie wywierają żadnego wpływu na położenie stanu równowagi.

Dla roztworów ciekłych - umiarkowane zmiany ciśnienia nie wpływają na położenie stanu równowagi reakcji.

Wpływ dodatku gazu obojętnego na położenie stanu równowagi

Wprowadzenie do środowiska reakcji, przebiegającej w fazie gazowej, dodatkowego obojętnego gazu, przyczynia się do "rozcieńczenia" reagentów. W wyniku rozcieńczenia

maleją ciśnienia cząstkowe.

Dlatego dodanie gazu obojętnego wywiera na położenie równowagi taki sam wpływ, jak obniżenie ciśnienia ogólnego. Jest on więc korzystny dla reakcji rozkładu, natomiast niekorzystny dla reakcji syntezy.