



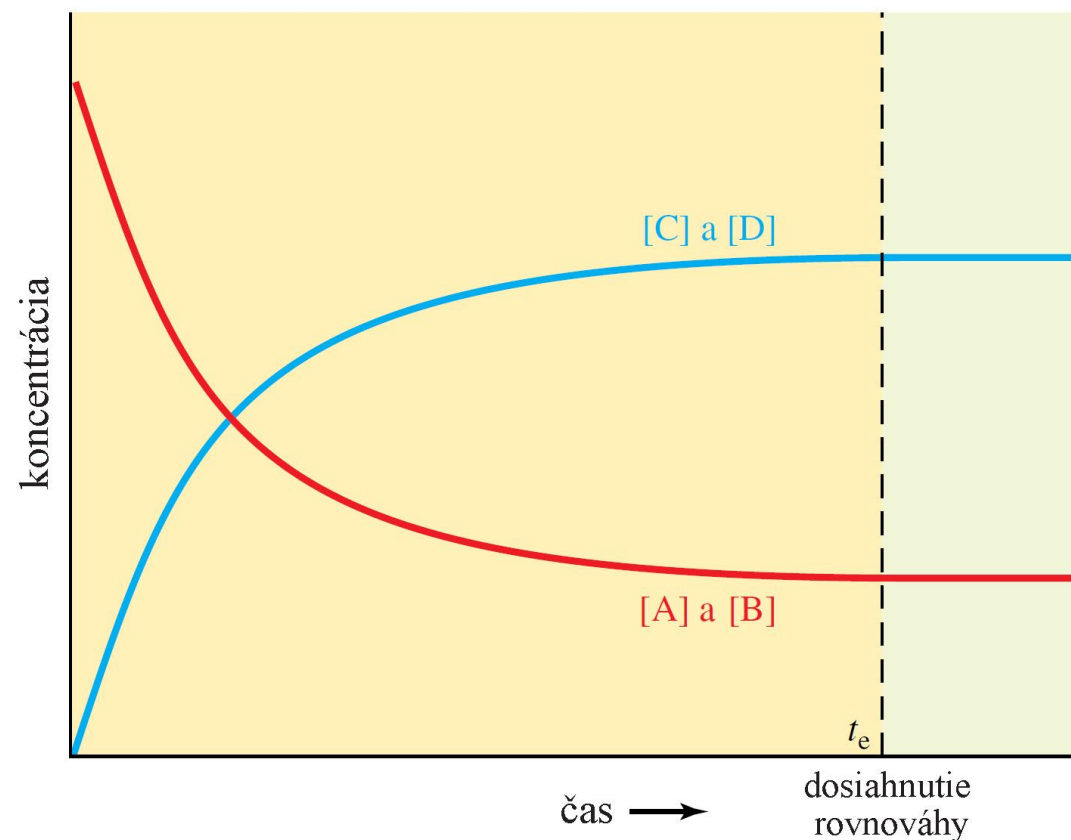
Rovnováha chemických reakcí

Koncepcia (princíp) chemickej rovnováhy

- reakcia prebieha v oboch smeroch súčasne, čo indikuje symbol $\rightleftharpoons$ v schéme chemických reakcií
- chemická rovnováha existuje, keď dve protichodné reakcie prebiehajú súčasne rovnakou rýchlosťou.
- chemická rovnováha je dynamická, čo znamená, že chemické individúá neustále reagujú, aj keď sa celkové zloženie reakčnej zmesi nemení.

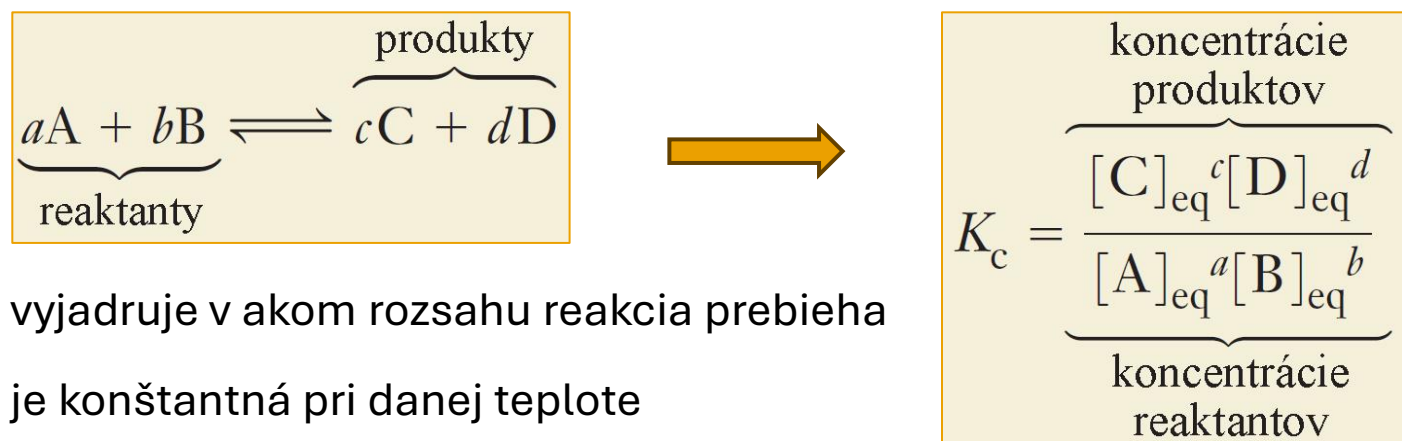


- o rovnovážnom systéme hovoríme, že rovnováha je posunutá vpravo, ak je prítomných viac C a D v porovnaní s A a B (uprednostňuje sa tvorba produktov), alebo, že je posunutá vľavo, ak je prítomných viac A a B (prevažuje tvorba reaktantov).
- graf znázorňuje zmenu koncentrácií látok prítomných v systéme $A + B \rightleftharpoons C + D$ pri uštalovaní rovnováhy. Pri reakcii je uprednostňovaná tvorba produktov, čo zodpovedá hodnote rovnovážnej konštanty > 1 . Zátvorky [] vyjadrujú koncentráciu látok.



Rovnovážna konštanta reakcie

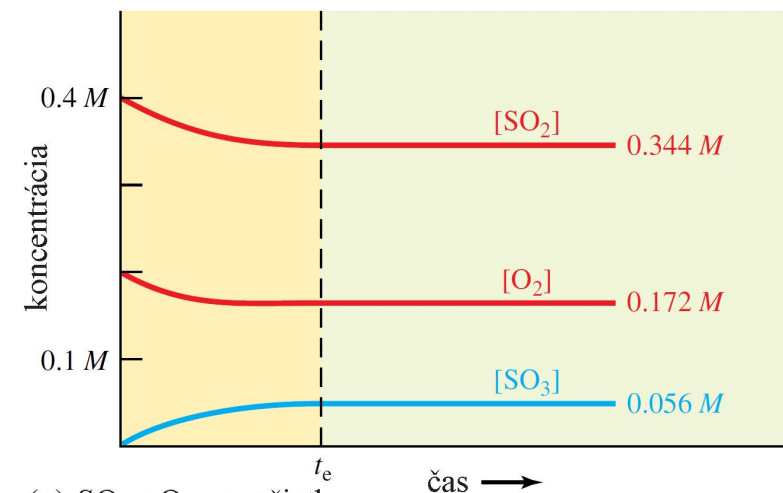
- je definovaná ako súčin **rovnovážnych** koncentrácií (v moloch na liter) produktov vydelený súčinom rovnovážnych koncentrácií reaktantov, pričom každá hodnota koncentrácie je umocnená hodnotou koeficientu danej látky vo vyváženej chemickej rovnici.



- vyjadruje v akom rozsahu reakcia prebieha
- je konštantná pri danej teplote
- mení sa, ak sa zmení teplota
- nezávisí od počiatočných koncentrácií reagujúcich látok

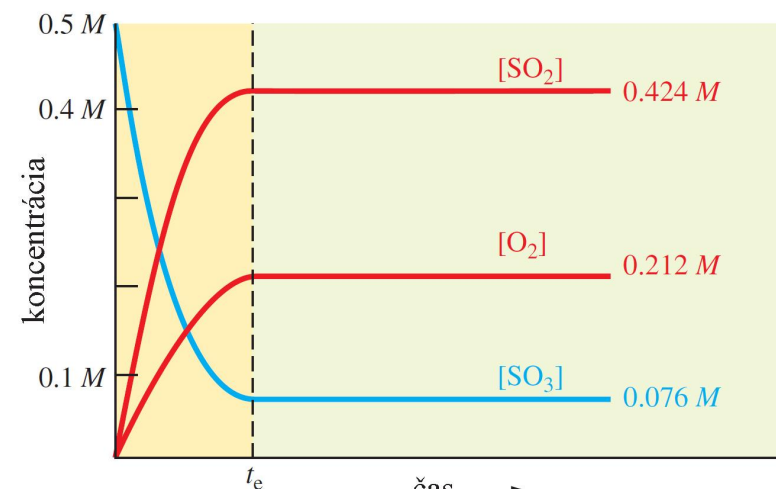
Rovnovážna konštanta reakcie $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$

- predpokladajme, že do uzavretej nádoby (1 L) umiestnime 0,4 molu SO_2 a 0,2 molu O_2 . Po určitom čase sa dosiahne rovnováha, pri ktorej zistíme, že daný objem obsahuje 0,056 mol SO_3 , 0,344 mol SO_2 a 0,172 mol O_2 . Uvedené množstvá sa ďalej v čase nemenia
- v podobnom experimente sa 0,5 mol SO_3 zavedie do uzavretej 1-litrovej nádoby. Keď sa dosiahne rovnováha, bude prítomné 0,076 mol SO_3 , 0,212 mol O_2 a 0,424 mol SO_2 .
- rovnovážne množstvá sa líšia od predchádzajúceho prípadu, ale sú navzájom “prepojené” dôležitým spôsobom. Zmeny koncentrácie sú v rovnakom pomere 2:1:2 ako v predchádzajúcom prípade, čo je v súlade s koeficientami vyváženej rovnice. Čas potrebný na dosiahnutie rovnováhy sa u dvoch experimentov líši.
- rýchlosť reakcie smerom vpred a rýchlosť reakcie v opačnom smere sú odlišné, ale keď dosiahne rovnováha, rýchlosti v oboch smeroch sa rovnajú



(a) SO_2 a O_2 na začiatku čas $\rightarrow$

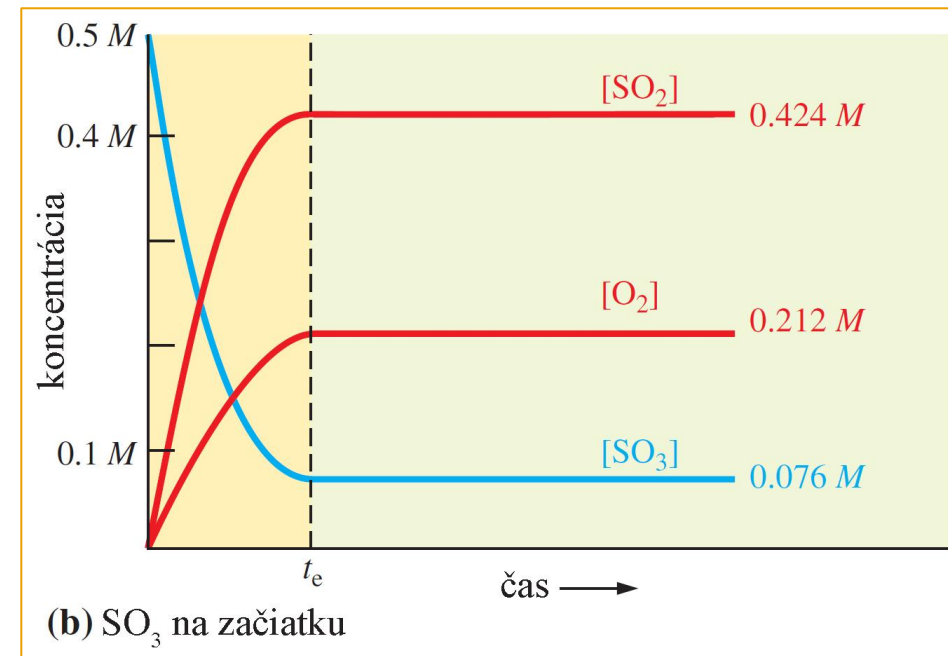
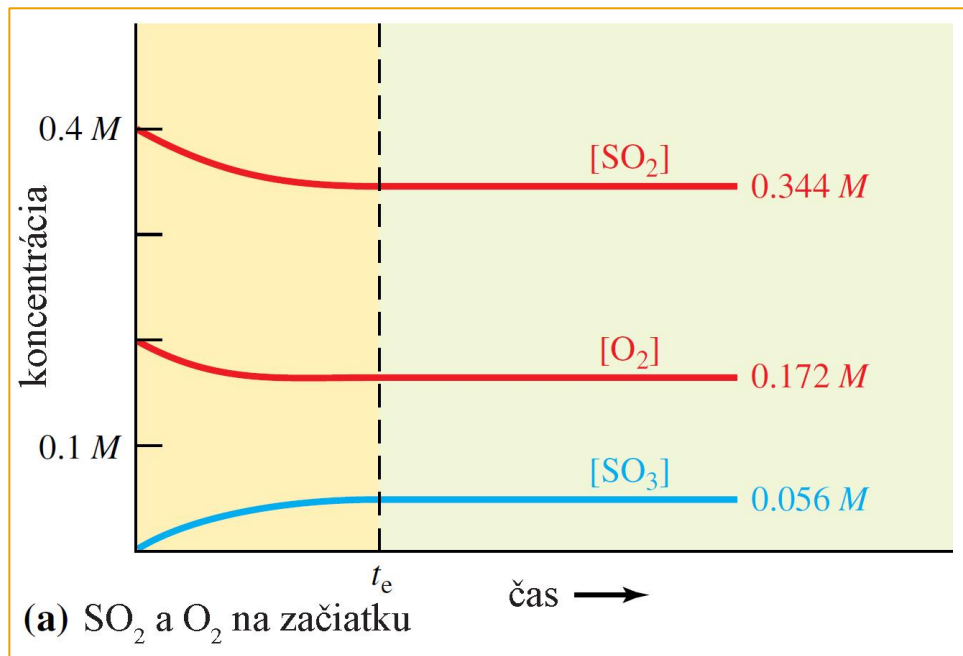
	$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$		
iniciálna koncentrácia $\rightarrow$	0.400 M	0.200 M	0
zmena koncentrácie $\rightarrow$	-0.056 M	-0.028 M	+0.056 M
rovnovážna koncentrácia $\rightarrow$	0.344 M	0.172 M	0.056 M



(b) SO_3 na začiatku čas $\rightarrow$

	$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$		
iniciálna koncentrácia $\rightarrow$	0	0	0.500 M
zmena koncentrácie $\rightarrow$	+0.424 M	+0.212 M	-0.424 M
rovnovážna koncentrácia $\rightarrow$	0.424 M	0.212 M	0.076 M

Rovnovážna konštanta reakcie $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$



	$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$		
iniciálna koncentrácia $\rightarrow$	0.400 M	0.200 M	0
zmena koncentrácie $\rightarrow$	-0.056 M	-0.028 M	$+0.056\text{ M}$
rovnovážna koncentrácia $\rightarrow$	0.344 M	0.172 M	0.056 M

	$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$		
iniciálna koncentrácia $\rightarrow$	0	0	0.500 M
zmena koncentrácie $\rightarrow$	$+0.424\text{ M}$	$+0.212\text{ M}$	-0.424 M
rovnovážna koncentrácia $\rightarrow$	0.424 M	0.212 M	0.076 M

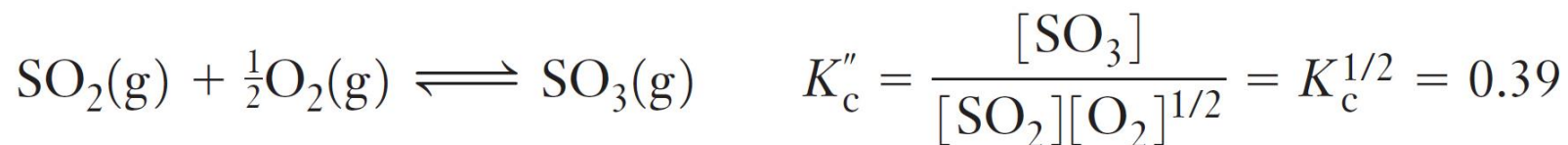
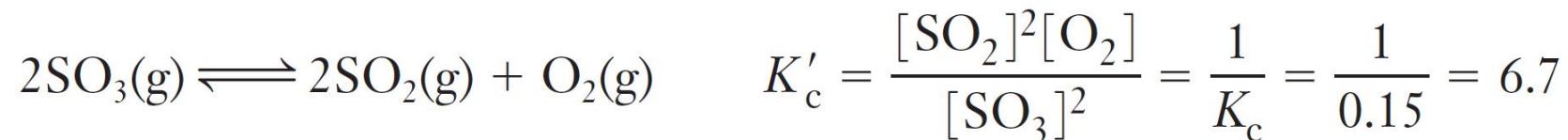
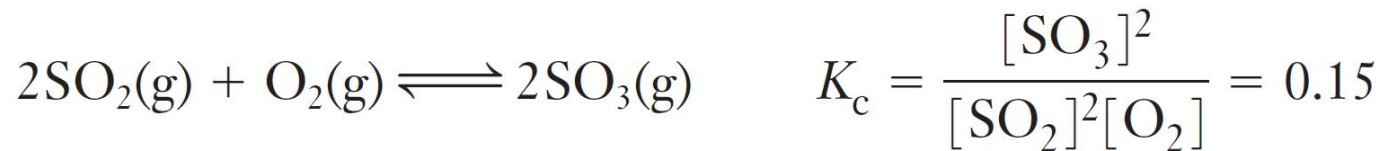
$$\frac{(0.056)^2}{(0.344)^2(0.172)} = 0.15$$

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

$$\frac{(0.076)^2}{(0.424)^2(0.212)} = 0.15$$

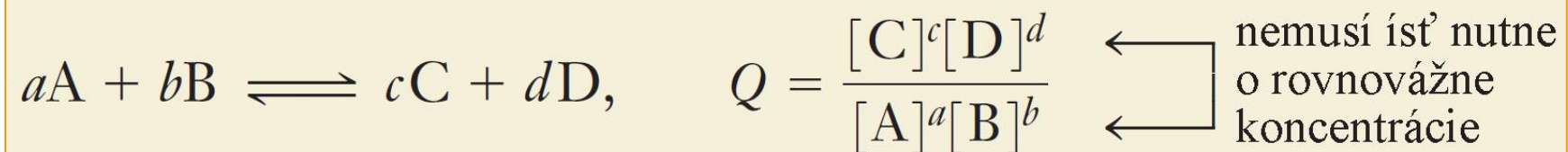
Rôzne formy vyjadrenia chemických rovníc a rovnovážnej konštanty

- Hodnota K_c závisí od toho, ako zapíšeme rovnicu reakcie. Doteraz v rámci zápisu reakcie SO_2 a O_2 figurovali ako reaktanty a SO_3 ako produkt. Reakciu, ako aj vzťah pre K_c môžeme vyjadriť aj opačne, čiže zameniť produkty za reaktanty a čitatele za menovatele. Ide vlastne o inverzný spôsob zápisu, ktorý označíme K_c' . Číselne tento tvar je vlastne prevrátenou hodnotou rovnovážnej konštanty pre pôvodnú rovnicu. (vzájomná zámena reaktantov a produktov zodpovedá vynásobeniu všetkých koeficientov chemickej rovnice číslom -1).
- Okrem toho, sa môžu koeficienty v chemickej rovnici napr. násobiť určitým faktorom (číslom n). Vtedy sa pôvodná hodnota K_c umocní na n -tú (K_c''). Z uvedených dôvodov sa ku konkrétnej hodnote K_c vždy uvádza konkrétna vyvážená (vyčíslená) chemická rovnica, aby sa predišlo chybnéj interpretácii.
- Tri rôzne spôsoby vyjadrenia rovnovážnej konštanty pre ten istý reakčný systém →



Reakčný kvocient

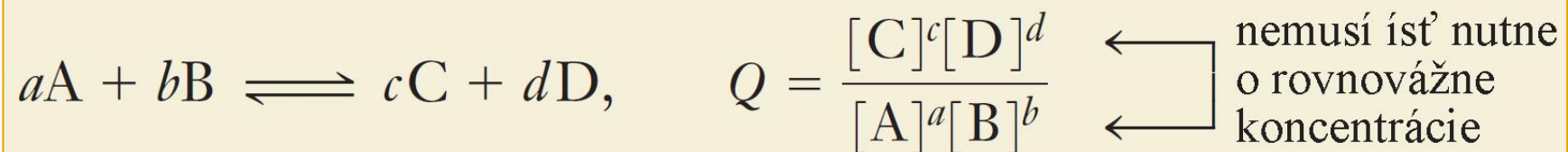
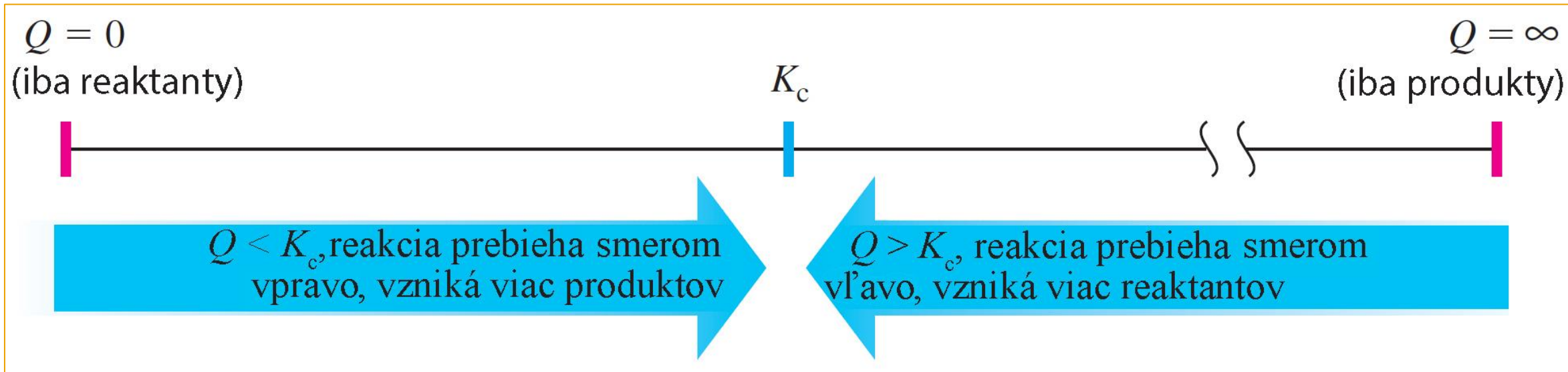
- Reakčný kvocient (Q) má rovnakú formu matematického vyjadrenia ako rovnovážna konštanta, avšak exponenty nemusia vyjadrovať rovnovážnu koncentráciu reagujúcich látok.



- Porovnanie Q a K_c hodnôt indikuje, či je pri daných podmienkach pre dosiahnutie rovnováhy potrebné aby reakcia prebiehala smerom vpred alebo reverzne.
- Q vyjadruje mieru priebehu (rozsah) reakcie. Ak zmes obsahuje iba reaktanty, koncentrácie v čitateli sú nulové, takže $Q = 0$. Ako reakcia postupuje doprava, koncentrácie produktov (čitateľ) rastú a koncentrácie reaktantov (menovateľ) klesajú, takže Q narastá na nekonečne veľké číslo. Hodnota K_c je konkrétna hodnota Q, ktorá predstavuje rovnovážnu zmes pre reakciu.
- Ak je $Q < K_c$, pre vytvorenie rovnováhy je potrebnej viac reakcie smerom vpred ako reverznej reakcie. Keď $Q < K_c$, čitateľ vo vzťahu je pre Q je príliš malý a menovateľ priveľký a preto musí A a B reagovať vo väčšej miere, aby vytvorili C a D. Naopak, ak $Q > K_c$, spätná reakcia musí nastať vo väčšom rozsahu ako dopredná reakcia pre dosiahnutie rovnováhy. Keď hodnota Q dosiahne hodnotu K_c , systém je v rovnováhe.

Reakčný kvocient

- $Q < K_c \rightarrow$ Prevláda reakcia smerom vpred, kým sa nedosiahne rovnováha.
- $Q = K_c \rightarrow$ Systém je v rovnováhe.
- $Q > K_c \rightarrow$ Prevláda reverzná reakcia, kým sa nedosiahne rovnováha.



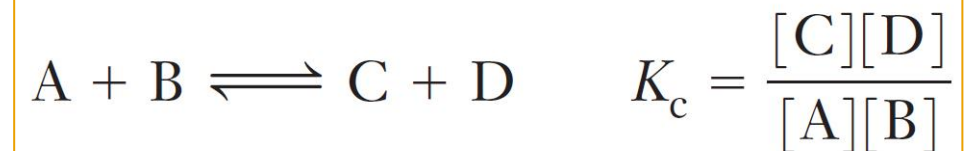
Narušenie chemickej rovnováhy

- Ak je systém v rovnováhe narušený zmenou podmienok (stresový faktor), systém zareaguje tak, aby túto zmenu vykompenzoval (Henri Le Châtelier). Ak sa poskytne dostatočný čas, vytvorí sa nová rovnováha.
- Reakčný kvocient Q nám pomáha predpovedať smer tohto posunu. Rovnováhu reakcie môžu narušiť tri typy zmien.

1. Zmeny koncentrácie

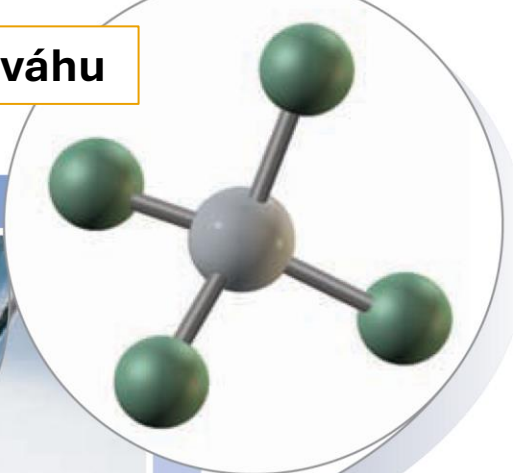
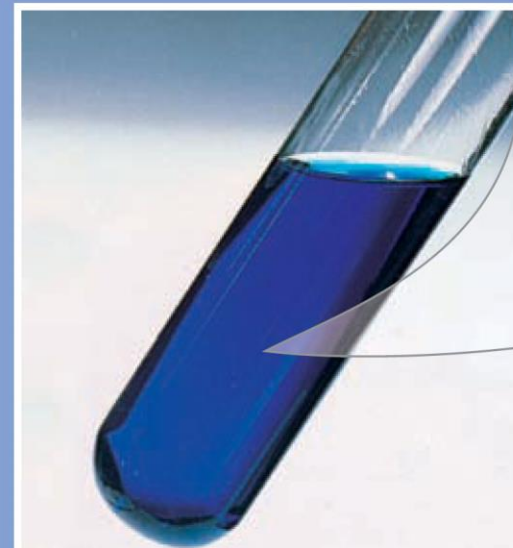
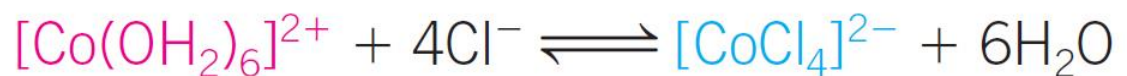
2. Zmeny tlaku alebo objemu (pre reakcie plyných látok)

3. Zmeny teploty



- Uvažujme o jednoduchom systéme ktorý je v rovnováhe ($Q = K_c$). Keď sa do systému pridá viac reaktantu alebo produktu, hodnota Q sa zmení, takže už nezodpovedá K_c a reakcia už nie je v rovnováhe. Pridanie látky má za následok posun rovnováhy, čo sa prejaví spotrebou časti pridanej látky a hodnota Q sa tým posunie späť smerom $\rightarrow K_c$. Ak do systému pridáme viac A alebo B ($Q < K_c$), reakcia smerom vpred bude prebiehať rýchlejšie a vo väčšej miere ako spätná, kým sa neobnoví rovnováha. Ak pridáme viac C alebo D ($Q > K_c$), spätná reakcia bude prebiehať rýchlejšie a vo väčšom rozsahu, kým sa neobnoví rovnováha. Pridávanie alebo odoberanie reaktantov alebo produktov mení hodnotu Q ale nemá vplyv na K_c .

Vplyv zmeny množstva reagujúcich látok na rovnováhu



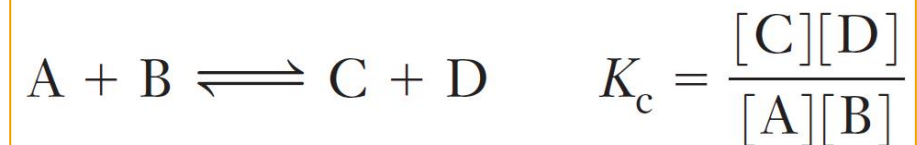
Keď rozpustíme $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vo vodnom roztoku izopropylalkoholu, jeho sfarbenie bude dané prevahou konkrétnych chemických foriem: $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (ružová) a $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (modrá). Keď pridáme koncentrovanú HCl , prebytok Cl^- posunie reakciu doprava (modré sfarbenie). Pridanie $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ odstráni časť Cl^- vyvrážením $\text{AgCl}(\text{s})$ a uprednostní reverznú reakciu (produkcia $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+} \rightarrow$ výsledný roztok je ružový). Sfarbenie indikuje rôzne formy komplexných zlúčenín kobaltu prítomných vo vyššej koncentrácii. Roztok obsahuje aj ďalšie zložky, nakoľko sa však nepodieľajú na sfarbení, nie sú súčasťou znázornenej chemickej rovnice.

Narušenie chemickej rovnováhy

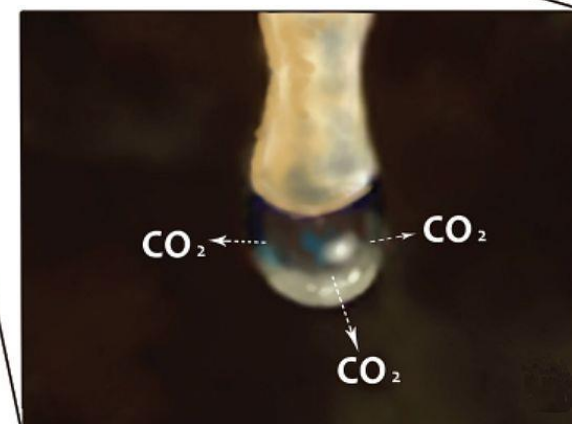
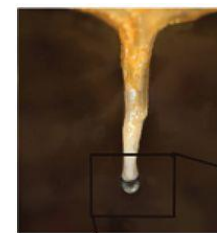
$$\text{rýchlosť}_f = k_f[A]^x[B]^y$$

- Rýchlosť reakcie smerom vpred je úmerná koncentráciám (umocnených) reaktantov: 
- Keď do zmesi v rovnováhe pridáme viac A, rýchlosť vpred sa zvýši. Keď reakcia postupuje doprava, spotrebúva časť A a B a tvorí viac C a D, rýchlosť dopredu sa znižuje a rýchlosť spätného toku zvyšuje, až kým sa opäť nevyrovnajú. V tomto bode sa dosiahne nový rovnovážny stav, s väčším množstvom C a D, ako bolo prítomných v pôvodnej rovnovážnej zmesi. Nie všetko pridané A sa však spotrebuje, keď sa dosiahne nová rovnováha.
- Ak sa z rovnovážneho systému odoberie reaktant alebo produkt, reakcia, ktorá túto látku produkuje, prebieha rýchlejšie a vo väčšej miere ako opačná reakcia. Ak sa odstráni časť C alebo D, potom $Q < K_c$ a priama reakcia je uprednostňovaná, kým sa neobnoví rovnováha. Ak sa odstráni časť A alebo B, uprednostňuje sa spätná reakcia.

Zásah	Q	smer posunu reakcie $A + B \rightleftharpoons C + D$
nárast koncentrácie A alebo B	$Q < K$	→ vpravo
nárast koncentrácie C alebo D	$Q > K$	← vľavo
pokles koncentrácie A alebo B	$Q > K$	← vľavo
pokles koncentrácie C alebo D	$Q < K$	→ vpravo



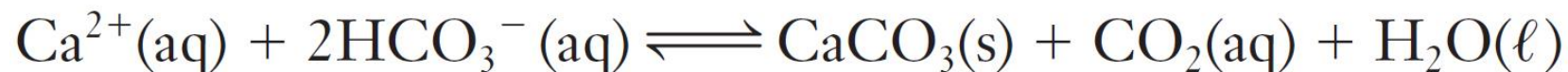
Vplyv zmeny množstva reagujúcich látok na rovnováhu



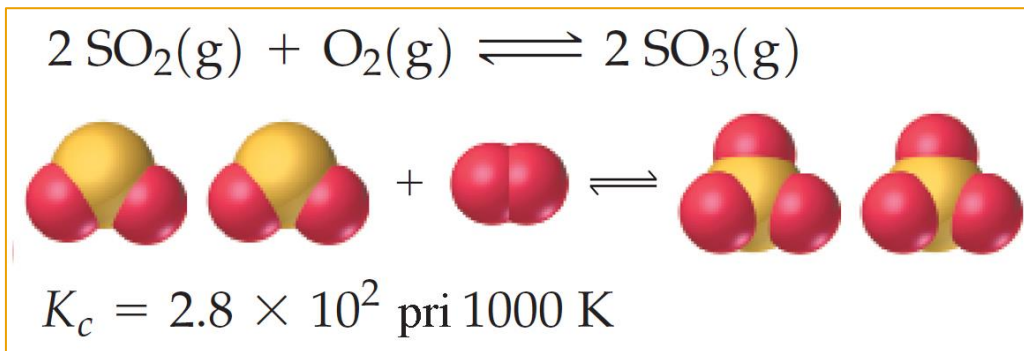
- Následky posunu chem. rovnováhy pozorujeme v prírode napr. pri tvorbe stalaktitov a stalagmitov v jaskyniach. Voda obsahujúca oxid uhličitý pomaly prechádza cez vrstvy vápenca (CaCO_3), ktorý čiastočne rozpúšťa:



- následne sa z roztoku bohatého na rozpustené ióny Ca a HCO_3^{-} vyzráža CaCO_3 v dôsledku prechodu CO_2 z kvapalnej formy do plynnej

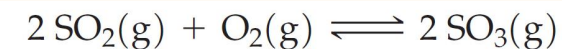


Narušenie chemickej rovnováhy



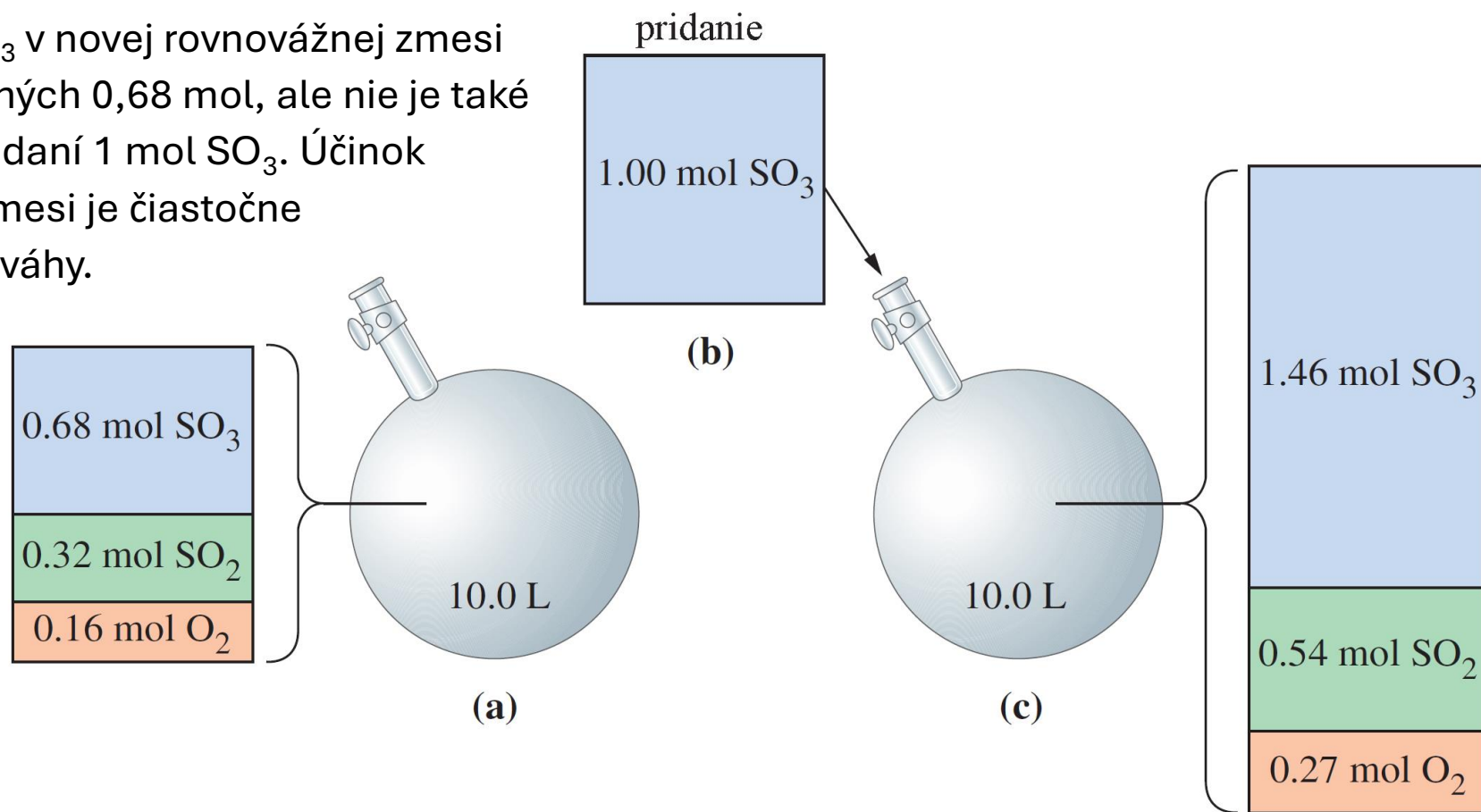
- Uvažujme o nasledovnej reakcii:
- Predpokladajme, že začneme s rovnovážnymi množstvami O_2 , SO_2 a SO_3 , ako naznačuje obrázok. Následne narušíme systém v rovnováhe pridaním ďalšieho 1 mol SO_3 do 10 L banky. Ako sa zmenia množstvá reagujúcich látok, keď sa obnoví rovnováha?
- Podľa Le Châtelierového princípu, ak má systém čiastočne kompenzovať akciu, ktorá zvyšuje rovnovážnu koncentráciu jednej z reagujúcich látok, musí tak urobiť uprednostnením reakcie, pri ktorej sa táto látka spotrebúva. V tomto prípade ide o opačnú reakciu – premenu časti pridaného SO_3 na SO_2 a O_2 . V novej rovnováhe je väčšie množstvo všetkých látok ako v pôvodnej rovnováhe, ale dodatočné množstvo SO_3 je menšie ako pridaných 1 mol.

Narušenie chemickej rovnováhy



$$K_c = 2.8 \times 10^2 \text{ pri } 1000 \text{ K}$$

- a) Pôvodný rovnovážny stav
- b) Narušenie spôsobené pridaním 1 mol SO_3
- c) Nová rovnováha. Množstvo SO_3 v novej rovnovážnej zmesi (1,46 mol) je väčšie ako pôvodných 0,68 mol, ale nie je také veľké ako bezprostredne po pridaní 1 mol SO_3 . Účinok pridaní SO_3 do rovnovážnej zmesi je čiastočne kompenzovaný obnovou rovnováhy.



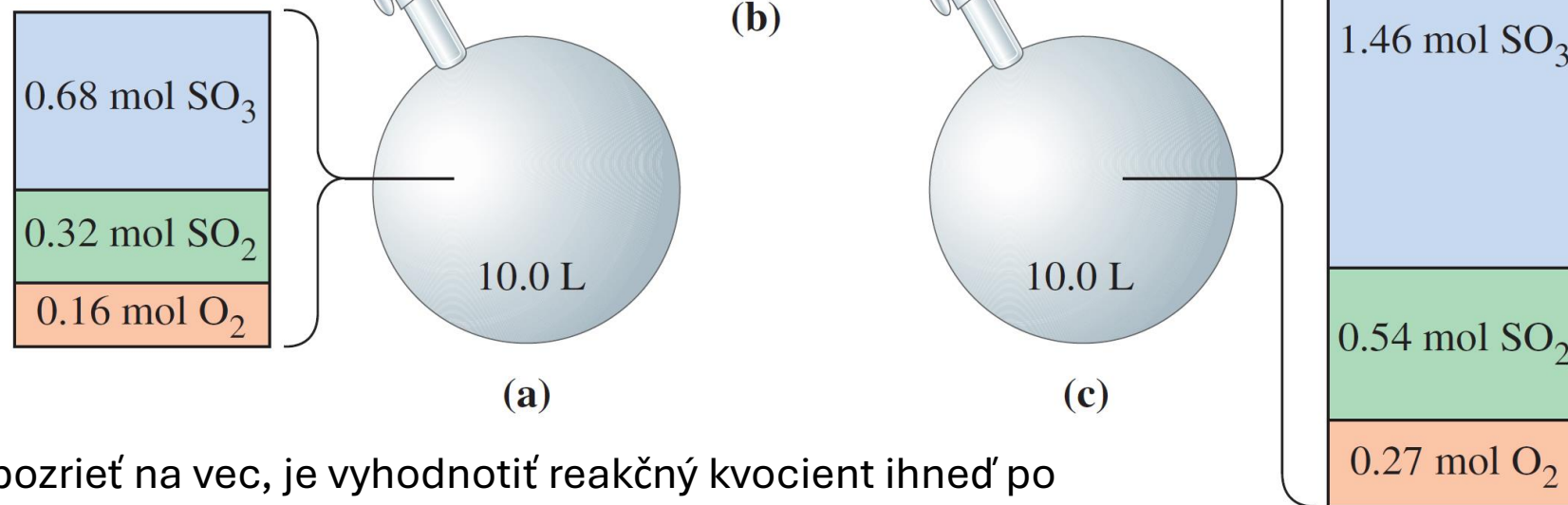
Narušenie chemickej rovnováhy

pôvodná rovnováha:

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

okamžite po narušení:

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



- Ďalším spôsobom, ako sa pozrieť na vec, je vyhodnotiť reakčný kvocient ihneď po pridaní SO_3 .
- Pridanie akéhokoľvek množstva SO_3 do rovnovážnej zmesi s konštantným objemom spôsobí, že $Q_c > K_c$. Čistá zmena nastáva v smere, ktorý znižuje $[\text{SO}_3]$, teda doľava alebo v opačnom smere. Táto reakcia zvyšuje $[\text{SO}_2]$ a $[\text{O}_2]$, čím ďalej znižuje hodnotu Q_c .

Narušenie chemickej rovnováhy

Existujú tri spôsoby, ako zmeniť tlak v rovnovážnej zmesi s konštantnou teplotou.

1. Pridanie alebo odstránenie plynného reaktantu alebo produktu. Účinok týchto akcií na rovnovážny stav je jednoducho taký, aký je spôsobený pridaním alebo odstránením reakčnej zložky, ako už bolo opísané.
2. Pridanie inertného plynu do reakčnej zmesi s konštantným objemom. To má za následok zvýšenie celkového tlaku, ale parciálne tlaky reagujúcich zložiek zostávajú nezmenené. Inertný plyn pridaný do rovnovážnej zmesi s konštantným objemom nemá žiadny vplyv na rovnovážny stav.
3. Zmena tlaku zmenou objemu systému. Zníženie objemu systému zvyšuje tlak a zvýšenie objemu systému znižuje tlak. Účinok zmeny tlaku je teda jednoducho zmena objemu.

Bod 3 možno ilustrovať na už prezentovanej reakcii, teda vzniku SO_3 (g) z SO_2 (g) a O_2 (g).

Povedzme, že znížime objem na jednu desatinu pôvodnej hodnoty zvýšením vonkajšieho tlaku. Aby sme videli, ako sa menia rovnovážne množstvá plynov, najprv upravme výraz pre rovnovážnu konštantu do tvaru vpravo.

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = \frac{(n_{\text{SO}_3}/V)^2}{(n_{\text{SO}_2}/V)^2(n_{\text{O}_2}/V)}$$

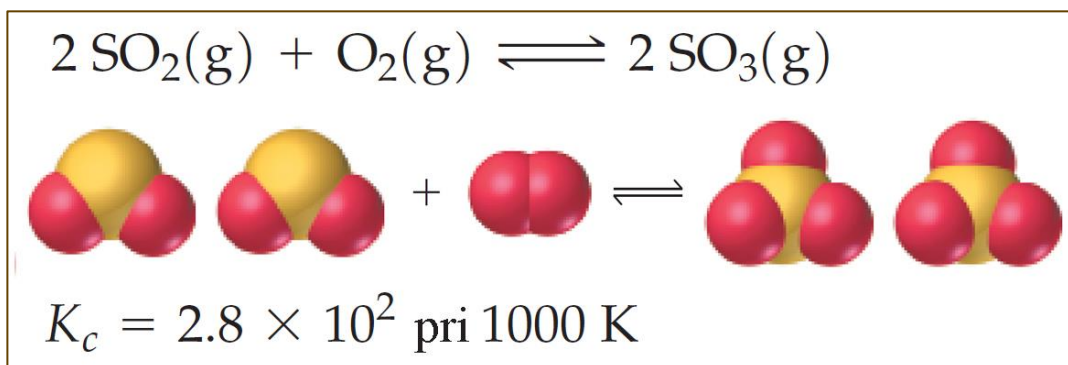
$$K_c = \frac{(n_{\text{SO}_3})^2}{(n_{\text{SO}_2})^2(n_{\text{O}_2})} \times V = 2.8 \times 10^2$$

Narušenie chemickej rovnováhy



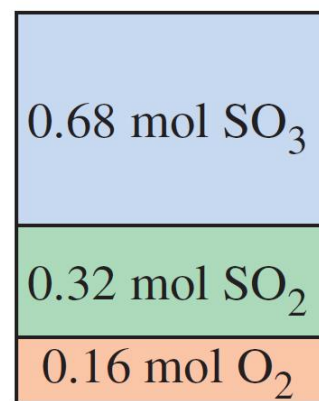
$$\frac{(n_{\text{SO}_3})^2}{(n_{\text{SO}_2})^2(n_{\text{O}_2})}$$

- Z rovnice vidíme, že ak sa V zníži faktorom 10, pomer sa musí zvýšiť faktorom 10. Aby sa pomer molov plynov zvýšil musí sa látkové množstvo SO_3 zvýšiť a za súčasného zníženia látkového množstva SO_2 a O_2 . Rovnováha sa posúva smerom, ktorý produkuje viac SO_3 – čiže doprava.
- Z reakcie vyplýva, že tri moly plynu naľavo vytvoria dva moly plynu vpravo. Pri rovnakej teplote a tlaku zaberajú dva moly SO_3 menší objem ako zmes dvoch molov SO_2 a jedného molu O_2 . Vzhľadom na túto skutočnosť a pozorovanie z rovnice pre K_c (zníženie objemu podporuje tvorbu ďalšieho SO_3) môžeme formulovať tvrdenie, ktoré sa dá obzvlášť ľahko aplikovať.
- Keď sa objem rovnovážnej zmesi plynov zníži, dôjde k čistej zmene v smere, ktorý produkuje menej molov plynu. Keď sa objem zvýši, dôjde k čistej zmene v smere, ktorý produkuje viac molov plynu.



Narušenie chemickej rovnováhy

- Keď sa objem rovnovážnej zmesi plynov zníži, dôjde k čistej zmene v smere, ktorý produkuje menej molov plynu. Keď sa objem zvýši, dôjde k čistej zmene v smere, ktorý produkuje viac molov plynu.

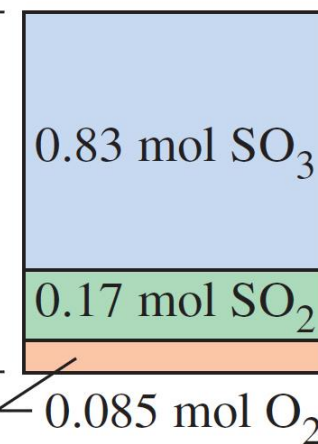
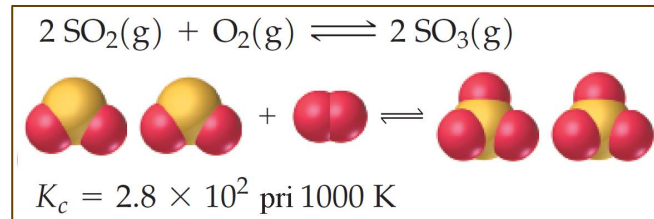


(a)

10.0 L

(b)

1.00 L



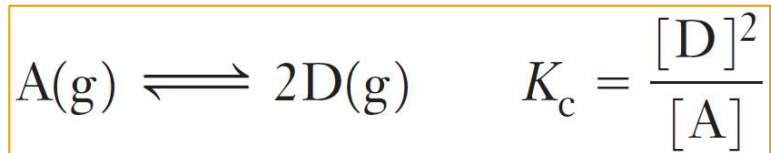
- Vplyv zmeny tlaku na rovnováhu v reakcie: zvýšenie vonkajšieho tlaku spôsobuje zníženie reakčného objemu a posun rovnováhy reakcie $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$ „doprava“.
- Opačná situácia – zvýšenie objemu: jedným zo spôsobov zvýšenia objemu je zníženie vonkajšieho tlaku. Ďalším spôsobom je preniesť rovnovážnu zmes z pôvodnej nádoby do nádoby s väčším objemom. Treťou metódou je pridať inertný plyn pri konštantnom tlaku; objem zmesi sa musí zväčšiť, aby sa uvoľnilo miesto pre pridaný plyn. Vplyv na rovnováhu je však pre všetky tri metódy rovnaký: Rovnováha sa posúva v smere reakcie, ktorá produkuje väčší počet molov plynu.

Narušenie chemickej rovnováhy

Vo všeobecnosti, pre reakcie, ktoré zahŕňajú plynné reaktanty alebo produkty, nám Le Chatelierov princíp umožňuje nasledovné predikcie.

1. Ak sa vo vyváženej chemickej rovnici nezmení celkový počet molov plynov, zmena objemu (tlaku) neovplyvní polohu rovnováhy; Q sa nemení zmenou objemu (alebo tlaku).
2. Ak vyvážená chemická rovnica zahŕňa zmenu celkového počtu molov plynov, zmena objemu (alebo tlaku) reakčnej zmesi zmení hodnotu Q (ale nemení hodnotu K_c):
 - (a) Zníženie objemu (zvýšenie tlaku) posúva reakciu v smere, ktorý produkuje menší celkový počet molov plynu, kým sa Q opäť nerovná K_c .
 - (b) Zvýšenie objemu (zníženie tlaku) posúva reakciu v smere, ktorý produkuje väčší celkový počet molov plynu, kým sa Q opäť nerovná K_c .

reakcia so zmenou celkového počtu molov:



$$PV = nRT \quad \text{alebo} \quad P = \left(\frac{n}{V}\right)(RT)$$

Zásah	Q^*	posunu v rámci $A(g) \rightleftharpoons 2D(g)$
pokles objemu, nárast tlaku	$Q > K_c$	smerom k zníženiu počtu molov plynu (vľavo pre danú reakciu)
nárast objemu, pokles tlaku	$Q < K_c$	smerom k zvýšeniu počtu molov plynu (vpravo pre danú reakciu)

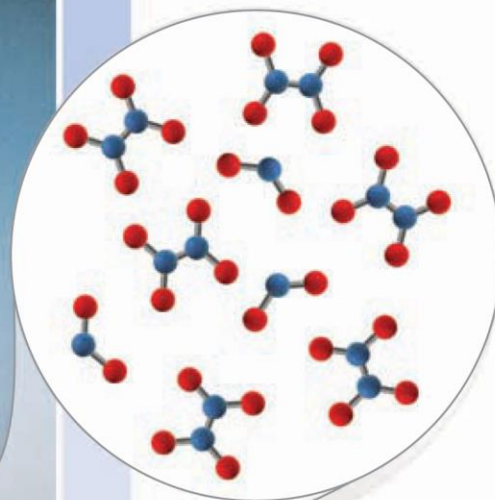
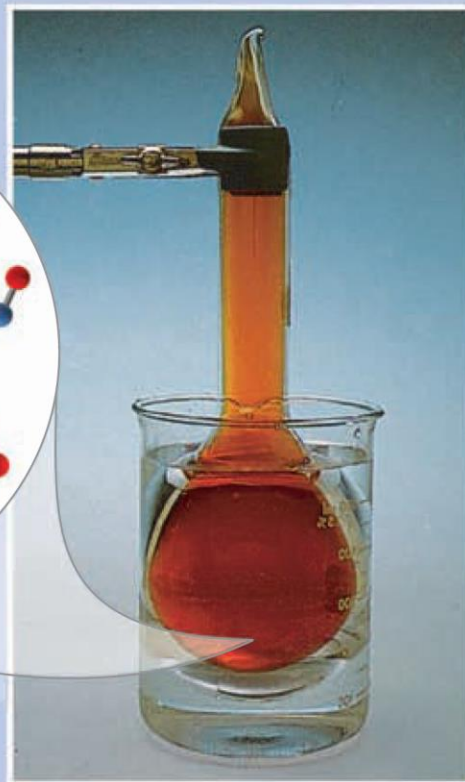
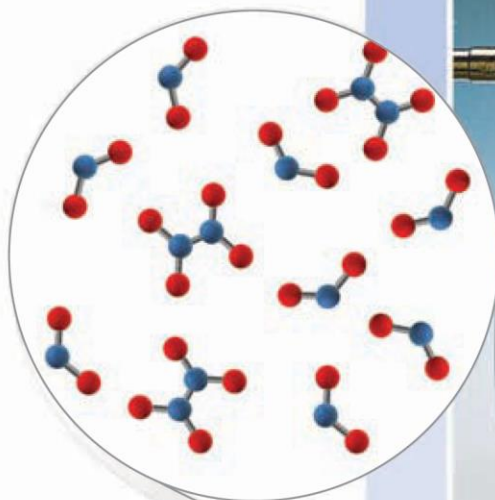
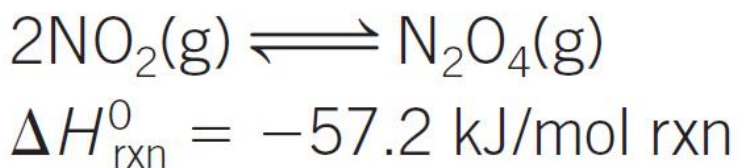
*pre Q danej reakcie, počet molov plynného produktu prevyšuje počet molov plynného reaktantu

Narušenie chemickej rovnováhy

- Majme exotermickú reakciu: $A + B \rightleftharpoons C + D + \text{teplo}$ (ΔH je negatívne)
- Teplo sa produkuje v dôsledku reakcie smerom vpred. Predpokladajme, že zvýšime teplotu pri konštantnom tlaku pridaním tepla do systému. To podporuje reakciu v opačnom smere odberom časti prebytočného tepla. Zníženie teploty zvýhodňuje reakciu vpred, pretože systém nahradí časť odobratého tepla.
- Opačným prípadom bude endotermická reakcia: $W + X + \text{teplo} \rightleftharpoons Y + Z$ (ΔH je pozitívne)
- Zatiaľ čo zvýšenie teploty pri konštantnom tlaku uprednostňuje reakciu doprava, pokles teploty uprednostňuje reverznú reakciu.
- Hodnota akejkoľvek rovnovážnej konštanty sa mení so zmenou teploty. Zmena teploty reakcie v rovnováhe teda spôsobuje, že Q sa líši od K_c , avšak v tomto prípade preto, lebo došlo k zmene K_c . Reakcia teda pokračuje v smere, ktorý posúva Q k novej hodnote K_c .
- Hodnoty K_c exotermických reakcií klesajú so zvyšujúcou sa teplotou T a hodnoty K_c endotermických reakcií so zvyšujúcou sa teplotou T narastajú. Okrem zmeny T iné zásahy neovplyvňujú hodnotu K_c .

Narušenie chemickej rovnováhy

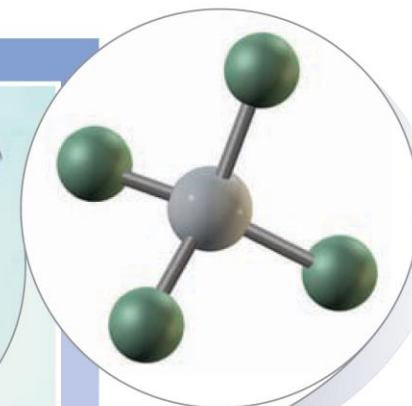
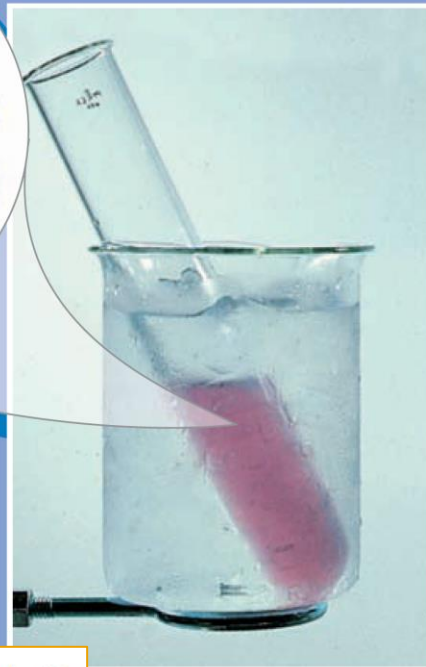
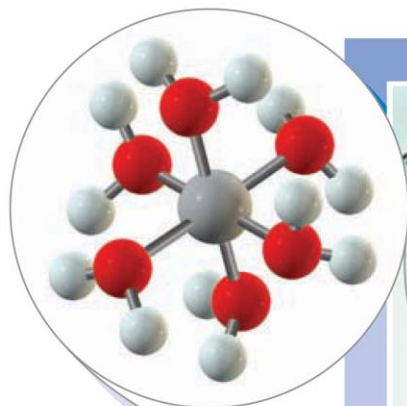
rovnováha plynnej fázy
pre exotermickú
reakciu



Dve banky obsahujú rovnaké celkové množstvo plynu. NO_2 je hnedý, zatiaľ čo N_2O_4 je bezfarebný. Vyššia teplota ($50\text{ }^\circ\text{C}$) banky vľavo podporuje tvorbu NO_2 čo spôsobuje výraznejšie a celkovo tmavšie sfarbenie. Banka vpravo, pri teplote ľadu, obsahuje menej NO_2 . Nižšia teplota podporuje tvorbu N_2O_4 .

Narušenie chemickej rovnováhy

rovnováha roztoku pre
endotermickú reakciu



V teplej vode je uprednostňovaná priama reakcia (endotermická) čo zvyšuje hodnotu K_c , takže roztok je modrý (vpravo). Pri 0 °C je uprednostňovaná spätná reakcia (exotermická) a K_c má nižšiu hodnotu → roztok je ružový (vľavo). Každá vložka zobrazuje štruktúru kobaltového komplexu prítomného v najvyššej koncentrácii

Pre **exotermickú** reakciu



reakcia prebieha vo väčšej miere smerom vľavo pri vyššej T

Pre **endotermickú** reakciu



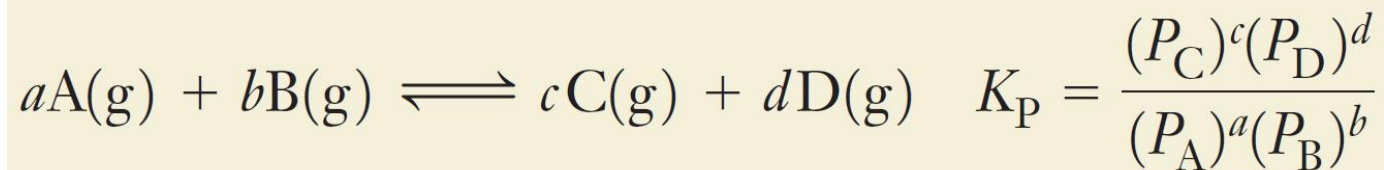
reakcia prebieha vo väčšej miere smerom vpravo pri vyššej T

Parciálne tlaky a rovnovážna konštanta

- Často je jednoduchšie merať tlaky než koncentrácie plynov. Riešenie rovnice ideálneho plynu, $PV = nRT$, pre tlak je:

$$P = \frac{n}{V}(RT) \quad \text{alebo} \quad P = M(RT) \quad \begin{array}{l} P \text{ plynu je priamo úmerný jeho} \\ \text{koncentracii } (n/V) \rightarrow \end{array} \quad \left(\frac{n}{V}\right) = \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$$

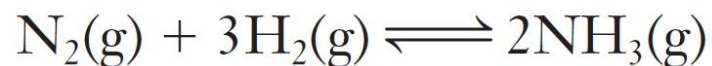
- Pri reakciách, v ktorých vystupujú plynné látky, niekedy uprednostňujeme vyjadrenie rovnovážnej konštanty pomocou parciálnych tlakov v atmosférach (K_p) než pomocou koncentrácií (K_c). Vo všeobecnosti pre reakciu zahŕňajúcu plyny platí:



- keďže pre koncentráciu (ideálneho) plynu platí:

$$\left(\frac{n}{V}\right) = \frac{P}{RT} \quad \text{alebo} \quad M = \frac{P}{RT} \quad K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{\left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{RT}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{N}_2}}{RT}\right)\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{RT}\right)^3} = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{H}_2})^3} \times \frac{\left(\frac{1}{RT}\right)^2}{\left(\frac{1}{RT}\right)^4}$$

môžeme ju dosadiť do vzťahu K_c , napr. pre reakciu



$$= K_p(RT)^2$$

$$K_p = K_c(RT)^{-2}$$

Parciálne tlaky a rovnovážna konštanta

- sumarizácia vzťahu medzi K_c a K_p je nasledovná:

$$K_P = K_c(RT)^{\Delta n} \quad \text{alebo} \quad K_c = K_P(RT)^{-\Delta n} \quad \Delta n = (n_{\text{gas prod}}) - (n_{\text{gas react}})$$

- kde Δn sa vzťahuje na počet molov plynných látok vo vyváženej rovnici (nie v reakčnej nádobe). Pre reakcie, ktoré majú sa na oboch stranách rovnice rovnaký počet molov plynu, platí $\Delta n = 0$ a $K_p = K_c$.
- napr. pre reakciu: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$

pri 500 °C (alebo 773 K) je $K_c = 0,286$. Túto rovnováhu môžeme opísať pomocou parciálnych tlakov dosadených do vzťahu pre K_p . V rámci uvažovanej reakcie je $\Delta n = 2 - 4 = -2$. Čiže K_p bude:

$$K_P = K_c(RT)^{\Delta n} = (0.286)[(0.0821)(773)]^{-2} = 7.10 \times 10^{-5}$$

- dostávame rovnakú hodnotu ako keby sme do výrazu pre K_p dosadili iba parciálne tlaky jednotlivých plynov rovnako ako sa dosádzajú koncentrácie pri výpočte K_c .

Vzťah medzi ΔG^0_{rxn} a rovnovážnou konštantou

- Čo sa deje (z termodynamického hľadiska) keď sa dve látky zmiešajú pri konštantnej teplote a tlaku?
- Vplyvom miešania zvyčajne dochádza k nárastu entropie v dôsledku zvýšenia neusporiadanosti.
- Ak dve látky môžu navzájom reagovať, chemická reakcia začne prebiehať, teplo sa uvoľňuje alebo spotrebúva a koncentrácia látok v zmesi sa mení.
- Dochádza tiež k ďalšej zmene entropie, ktorá závisí od zmien v povahe reaktantov a produktov.
- Uvoľnenie alebo absorpcia tepla, zmeny entropie a zmeny koncentrácií pokračujú, kým sa nedosiahne rovnováha.
- Prípadné ustálenie rovnováhy môže vyústiť do vzniku veľkého množstva produktov, alebo prakticky nezmenenej koncentrácie reaktantov, alebo niečo medzi tým, v závislosti od konkrétnej reakcie a podmienok.

Vzťah medzi ΔG^0_{rxn} a rovnovážnou konštantou

- Štandardná zmena voľnej energie pre reakciu je ΔG^0_{rxn} . Toto je zmena voľnej energie, ktorá by sprevádzala úplnú premenu všetkých reaktantov na produkty za štandardných podmienok. Zmena voľnej energie pre akékoľvek iné koncentrácie alebo tlaky je ΔG_{rxn} (bez horného indexu nula). Vzťah medzi uvedenými dvoma veličinami má tvar:

$$\Delta G_{\text{rxn}} = \Delta G^0_{\text{rxn}} + RT \ln Q$$

- R je univerzálna plynová konštanta, T je absolútna teplota a Q je reakčný kvocient. Keď je systém v rovnováhe, ΔG_{rxn} a $Q = K$. Pripomeňme si, že reakčný kvocient môže predstavovať nerovnovážne koncentrácie (alebo parciálne tlaky) produktov a reaktantov. Ako prebieha reakcia, voľná energia zmesi a koncentrácie sa menia, až kým v rovnováhe nie je $\Delta G_{\text{rxn}} = 0$ a koncentrácie reaktantov a produktov nespĺňajú podmienky dané rovnovážnou konštantou. Vtedy sa $Q = K$. Potom

$$0 = \Delta G^0_{\text{rxn}} + RT \ln K \quad (\text{v rovnováhe})$$

- Úpravou rovnice dostaneme:

$$\Delta G^0_{\text{rxn}} = -RT \ln K$$

Rovnica vyjadruje vzťah medzi štandardnou zmenou voľnej energie chem. reakcie a termodynamickou rovnovážnou konštantou.

Vzťah medzi ΔG^0_{rxn} a rovnovážnou konštantou

$$\Delta G^0_{\text{rxn}} = -RT \ln K$$

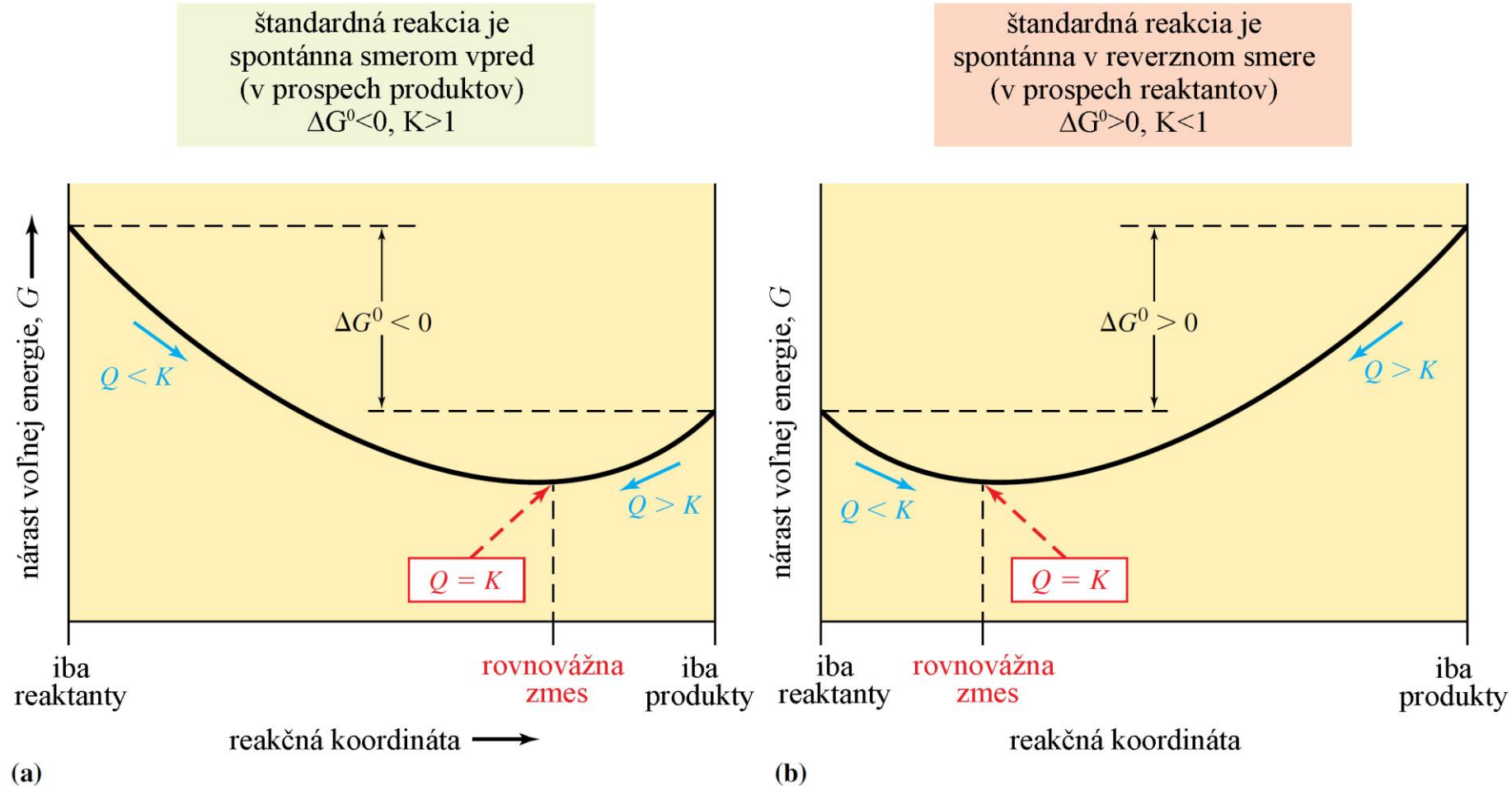
Keď sa vzťah $\Delta G^0_{\text{rxn}} = -RT \ln K$ používa so

1. plynými reaktantami a produktami, K predstavuje K_p
2. reaktantami a produktami v roztoku, K predstavuje K_c
3. zmesou roztoku a plyných reaktantov, K predstavuje termodynamickú rovnovážnu konštantu $\rightarrow$ vtedy nerozlišujeme medzi K_p a K_c

Z rovnice, ktorá spája ΔG^0_{rxn} a K , vidíme, že keď je ΔG^0_{rxn} záporné, $\ln K$ musí byť kladné a $K > 1$. To nám hovorí, že v rovnováhe sú produkty uprednostňované pred reaktantami. Keď je ΔG^0_{rxn} kladné, $\ln K$ musí byť záporné a $K < 1$. To nám hovorí, že reaktanty sú v rovnováhe uprednostňované pred produktami. V zriedkavom prípade chemickej reakcie, pre ktorú $\Delta G^0_{\text{rxn}} = 0$, potom $K = 1$ a čitateľ a menovateľ musia byť v rovnováhe rovnaké výraz rovnovážnej konštanty (t. j. $[C]^c[D]^d \dots [A]^a[B]^b \dots$).

ΔG^0_{rxn}	K	vznik produktov / reaktantov
$\Delta G^0_{\text{rxn}} < 0$	$K > 1$	prevažuje tvorba produktov v rovnováhe
$\Delta G^0_{\text{rxn}} = 0$	$K = 1$	v rovnováhe keď $[C]^c[D]^d \dots = [A]^a[B]^b \dots$ (veľmi vzácne)
$\Delta G^0_{\text{rxn}} > 0$	$K < 1$	prevažuje tvorba reaktantov v rovnováhe

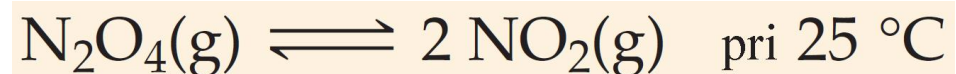
Obrázok znázorňuje vzťahy medzi voľnou E a rovnováhou. Ľavý koniec každej krivky predstavuje celkovú voľnú energiu reaktantov a pravý koniec každej krivky predstavuje celkovú voľnú energiu produktov za štandardných podmienok. Rozdiel medzi nimi je ΔG^0_{rxn} ; podobne ako K , aj hodnota ΔG^0_{rxn} závisí iba od T a pre danú reakciu je konštantná.



Zmena celkovej voľnej energie pre reverzibilnú reakciu prebiehajúcu pri konštantnej T . Štandardná zmena voľnej energie, ΔG^0 , predstavuje zmenu voľnej energie pre štandardnú reakciu – úplnú premenu reaktantov na produkty. V prípade (a) je táto zmena záporná, čo naznačuje, že štandardná reakcia je spontánna (prebieha v prospech tvorby produktov); Zmes reaktantov a produktov zodpovedajúca minimu krivky vyjadruje najstabilnejší bod systému. Keď ΔG^0 je záporné a $K > 1$, rovnovážna zmes obsahuje viac produktov ako reaktantov. V ktoromkoľvek bode krivky porovnanie Q a K ukazuje smer, ktorým musí reakcia prebiehať, aby sa priblížila k rovnováhe, teda ten ktorý smer vedie "z kopca". Graf (b) znázorňuje situáciu pre kladné ΔG^0 (štandardná reakcia prebieha v prospech tvorby reaktantov). V tomto prípade je $K < 1$ a rovnovážna zmes obsahuje viac reaktantov ako produktov.

príklad 😊

- Tetraoxid dusičitý, N_2O_4 , je dôležitou zložkou raketových palív (používa sa ako oxidačné činidlo). N_2O_4 je bezfarebný plyn, ktorý pri teplote $25\text{ }^\circ\text{C}$ čiastočne disociuje na červenohnedý NO_2 . Farba rovnovážnej zmesi týchto dvoch plynov závisí od ich relatívnych pomerov, ktoré zase závisia od teploty.
- Pri T výrazne pod 0°C existuje N_2O_4 ako tuhá látka. Plyn v rovnováhe s tuhým skup. je prevažne bezfarebný N_2O_4 so stopovým množstvom hnedého NO_2 . Pri zahriatí na izbovú teplotu sa N_2O_4 roztopí a odparí. Podiel N_2O_4 (g) narastá a rovnovážna zmes N_2O_4 a NO_2 má červenohnedú farbu.
- Pri izbovej teplote máme reakciu:



Rovnovážne množstvá oboch plynov prítomných v 3 litrovej nádobe sú 7,64 g N_2O_4 a 1,56 g NO_2 . Aká je hodnota K_c pre danú reakciu?

- Riešenie

Máme rovnovážne množstvá (hmotnosť) reaktantov a produktov spolu s objemom reakčnej nádoby. Tieto hodnoty použijeme na určenie rovnovážnych koncentrácií a dosadíme ich do výrazu pre rovnovážnu konštantu.

Jednotlivé kroky výpočtu:

Prevedieme hmotnosť N_2O_4 na mol

$$\text{mol N}_2\text{O}_4 = 7.64 \text{ g N}_2\text{O}_4 \times \frac{1 \text{ mol N}_2\text{O}_4}{92.01 \text{ g N}_2\text{O}_4} = 8.303 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Vyjadríme na jednotku objemu (mol/L)

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{8.303 \times 10^{-2} \text{ mol}}{3.00 \text{ L}} = 0.0277 \text{ M}$$

Prevedieme hmotnosť NO_2 na mol

$$\text{mol NO}_2 = 1.56 \text{ g NO}_2 \times \frac{1 \text{ mol NO}_2}{46.01 \text{ g NO}_2} = 3.391 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Vyjadríme na jednotku objemu (mol/L)

$$[\text{NO}_2] = \frac{3.391 \times 10^{-2}}{3.00 \text{ L}} = 0.0113 \text{ M}$$

Do vzťahu pre rovnovážnu konštantu dosadíme rovnovážne koncentrácie a vypočítame hodnotu K_c

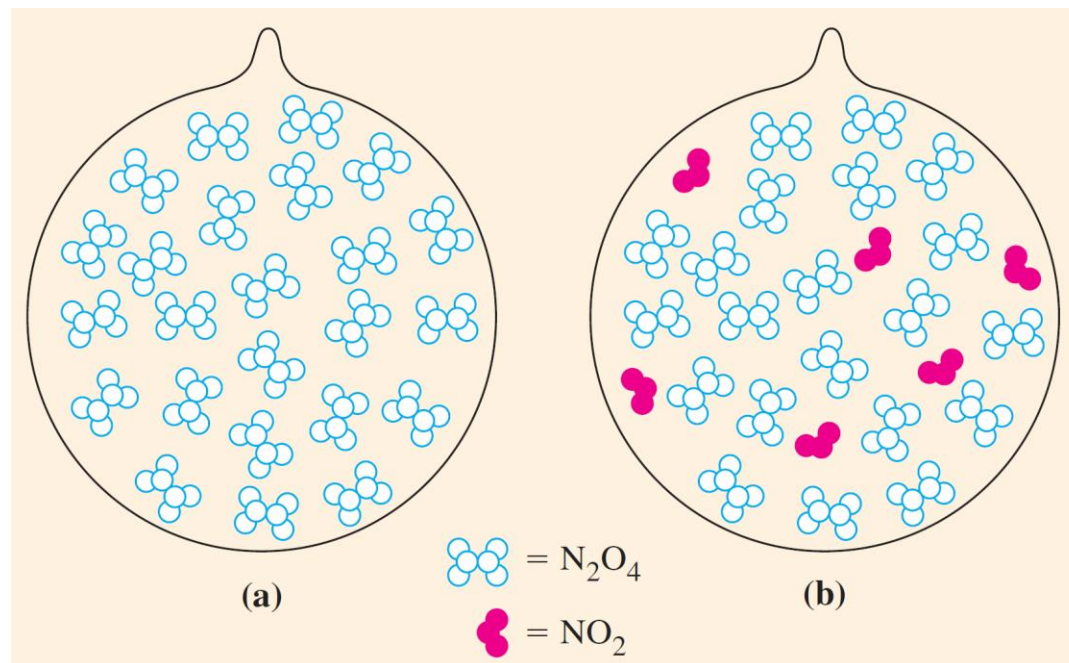
$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(0.0113)^2}{(0.0277)} = 4.61 \times 10^{-3}$$



príklad ☺



- Vzorka N_2O_4 (g) s hmotnosťou 0,024 mol sa nechá v banke s objemom 0,372 l pri teplote 25°C , kde sa po určitom čase ustáli rovnováha s NO_2 (g).
- Vypočítajte množstvo N_2O_4 prítomného v rovnováhe.
- Každá znázornená „molekula“ predstavuje 0,001 mol. (a) Na začiatku banka obsahuje 0,024 mol N_2O_4 , čo predstavuje 24 „molekúl“. (b) V dôsledku reakcie niektoré „molekuly“ N_2O_4 disociovali na NO_2 . 21 „molekúl“ N_2O_4 a 6 NO_2 zodpovedá 0,021 mol N_2O_4 a 0,006 mol NO_2 v rovnováhe.
- Riešenie:



Potrebujeme určiť množstvo N_2O_4 , ktoré disociuje, aby sa dosiahla rovnováha, čo v našom prípade bude vyjadrené neznámou x . Nasledovná časť uvádza východiskové množstvá, zmeny aj rovnovážne množstvá, resp. koncentrácie dvoch uvažovaných látok.

príklad ☺

reakcia:	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{NO}_2(\text{g})$
iniciálne množstvo:	0.0240 mol		0.00 mol
zmena:	$-x$ mol		$+2x$ mol
rovnovážne množstvo:	$(0.0240 - x)$ mol		$2x$ mol
rovnovážna koncentrácia:	$[\text{N}_2\text{O}_4] = (0.0240 - x) \text{ mol}/0.372 \text{ L} \quad [\text{NO}_2] = 2x \text{ mol}/0.372 \text{ L}$		

Po dosadení do vzťahu pre rovnovážnu konštantu dostávame kvadratickú rovnicu.

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{\left(\frac{2x}{0.372}\right)^2}{\left(\frac{0.0240 - x}{0.372}\right)} = \frac{4x^2}{0.372(0.0240 - x)} = 4.61 \times 10^{-3}$$

$$4x^2 = 4.12 \times 10^{-5} - (1.71 \times 10^{-3})x$$

$$x^2 + (4.28 \times 10^{-4})x - 1.03 \times 10^{-5} = 0$$

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Množstvo N_2O_4 v rovnováhe je $(0,024 - x)$
 $= (0,024 - 0,003) = \mathbf{0,021 \text{ mol N}_2\text{O}_4}$

$$\begin{aligned} x &= \frac{-4.28 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(4.28 \times 10^{-4})^2 + 4 \times 1.03 \times 10^{-5}}}{2} \\ &= \frac{-4.28 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(1.83 \times 10^{-7}) + 4.12 \times 10^{-5}}}{2} \\ x &= \frac{-4.28 \times 10^{-4} \pm \sqrt{4.14 \times 10^{-5}}}{2} \\ &= \frac{-4.28 \times 10^{-4} \pm 6.43 \times 10^{-3}}{2} = \frac{6.00 \times 10^{-3}}{2} = 3 \times 10^{-3} \text{ mol N}_2\text{O}_4 \end{aligned}$$