

Povaha chemickej rovnováhy

Chemické reakcie, rovnako ako všetky procesy, sa riadia zákonmi termodynamiky. Tie hovoria, že pre všetky procesy musí suma energie systému a jeho okolia zostať zachovaná ($\Delta H_{\text{sys}} + \Delta H_{\text{surr}} = 0$, prvý termodynamický zákon) a ich celková entropia nemôže klesať ($\Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} \geq 0$, druhý termodynamický zákon). Existujú teda iba dve možnosti pre chemickú reakciu: Buď je v rovnováhe, alebo sa spontánne blíži k rovnovážnemu stavu. Aká je však povaha chemickej rovnováhy?

V stave rovnováhy sa zloženie systému na makroskopickej úrovni nemení, avšak na mikroskopickej úrovni zmena pokračuje. Celkové zloženie systému sa nemení, pretože sa dosiahla rovnováha medzi dvoma protichodnými procesmi. Premena malého množstva reaktantov na produkty je vždy vyvážená premenou malého množstva produktov na reaktanty. Táto rovnováha si udržiava najnižšiu možnú hodnotu Gibbsovej energie (G) systému a maximálnu možnú hodnotu kombinovanej entropie (S) systému a jeho okolia. Pokiaľ nie je systém narušený vonkajším vplyvom, zostáva v tomto rovnovážnom stave na neurčito.

Pre chemické reakcie sú dôležité dve kľúčové myšlienky. Prvá zdôrazňuje spontánnosť priblíženia sa k rovnovážnemu stavu a druhá stanovuje rovnovážny stav, ktorý možno symbolicky znázorniť ako $Q = K$.

V uzavretej reakčnej nádobe pri konštantnej teplote prebieha reakcia spontánne smerom k rovnováhe. V rovnováhe dosahuje reakčný kvocient Q rovnakú konštantnú hodnotu K bez ohľadu na východiskové množstvá reaktantov a produktov.

Význam tohto tvrdenia možno vysvetliť na príklade oxidačno-redukčnej reakcie iónov v roztoku.



Začnime výrazom pre reakčný kvocient Q na ktorom ukážeme, že pri fixnej teplote bude mať v rovnováhe Q rovnakú hodnotu, bez ohľadu na počiatočné množstvá reaktantov. Samotné aktivity sú vyjadrené pomocou tlakov alebo koncentrácií. Výraz pre Q získame nasledovne.

1. Vytvoríme kvocient, v ktorom sú aktivity produktov uvedené v čitateli a aktivity reaktantov v menovateli. V čitateli aj v menovateli sa aktivity vynásobia. Získaný výraz ešte nie je reakčným kvocientom. Aktivita (a) vyjadruje mieru schopnosti alebo potenciálu látky meniť Gibbsovu energiu (G) systému a nízko koncentrovaných sústavách sa rovná koncentrácii, resp. parciálnemu tlaku.

$$\frac{a_{\text{Cu}^{+}} \times a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}} \times a_{\text{Sn}^{2+}}}$$

2. Vo výraze pre reakčný kvocient Q musí byť každá aktivita umocnená hodnotou príslušného koeficientu z vyváženej chemickej rovnice.

$$Q = \frac{a_{\text{Cu}^{+}}^2 \times a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}^2 \times a_{\text{Sn}^{2+}}}$$

3. Ak je to potrebné, prepíšeme výraz pre Q tak, že aktivity reaktantov a produktov vyjadríme pomocou tlakov alebo koncentrácií.

$$Q = \frac{a_{\text{Cu}^+}^2 \times a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}^2 \times a_{\text{Sn}^{2+}}} = \frac{([\text{Cu}^+]/c^\circ)^2 \times ([\text{Sn}^{4+}]/c^\circ)}{([\text{Cu}^{2+}]/c^\circ)^2 \times ([\text{Sn}^{2+}]/c^\circ)} = \frac{[\text{Cu}^+]^2 [\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Cu}^{2+}]^2 [\text{Sn}^{2+}]}$$

Výrazom pre Q teraz môžeme demonštrovať, že pre danú teplotu má Q v rovnováhe konštantnú hodnotu. Tabuľka nižšie sumarizuje výsledky troch rôznych experimentov, pričom každý bol vykonaný pri 298 K, s rôznymi východiskovými koncentráciami. V prvom experimente sú spočiatku prítomné iba $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ a $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$; v druhom experimente iba $\text{Cu}^+(\text{aq})$ a $\text{Sn}^{4+}(\text{aq})$; a v treťom experimente sú spočiatku prítomné všetky 4 reagujúce látky. Na základe údajov v tabuľke môžeme overiť pre daný reakčný systém pri pôsobení konštantnej T nasledovné:

1. Reakčný kvocient Q má v rovnováhe rovnakú hodnotu bez ohľadu na to, aké sú východiskové koncentrácie. V troch experimentoch zhrnutých v tabuľke boli použité rôzne východiskové koncentrácie a boli získané rôzne rovnovážne zmesi. Hodnota Q v rovnováhe však bola vždy blízka 1,48.

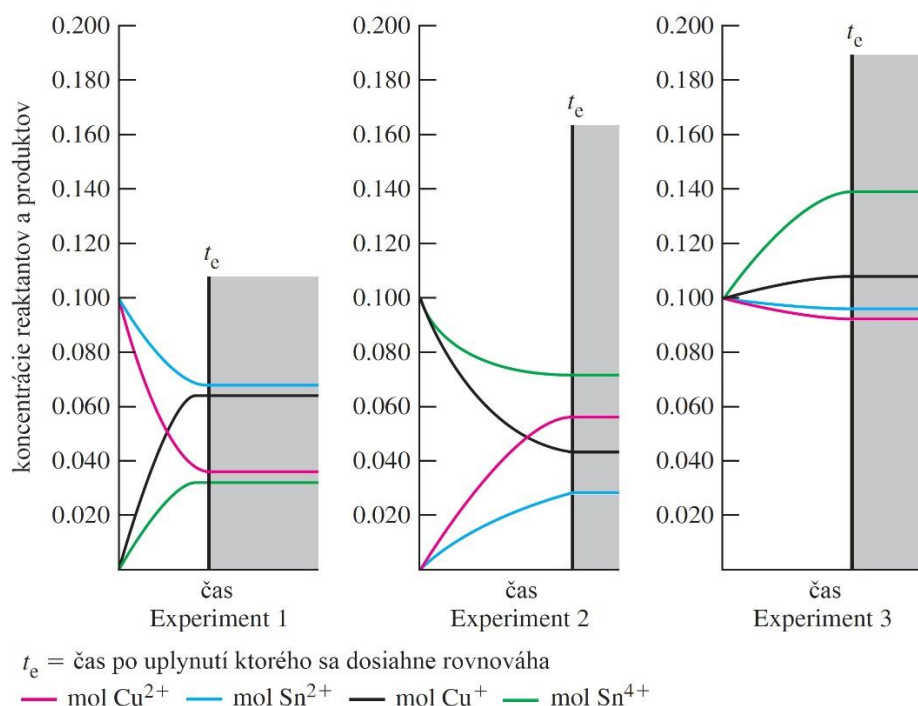
2. Rovnovážna hodnota Q je vyjadrená symbolom K a sa nazýva rovnovážna konštanta. Použitím údajov v tabuľke máme $K = 1,48$ pri 298 K pre danú reakciu.

	$[\text{Cu}^{2+}]$	$[\text{Sn}^{2+}]$	$[\text{Cu}^+]$	$[\text{Sn}^{4+}]$	Q
Experiment 1					
začiatok:	0.100	0.100	0.000	0.000	$\frac{(0)^2 (0)}{(0.100)^2 (0.100)} = 0$
rovnováha:	0.0360	0.0680	0.0640	0.0320	$\frac{(0.0640)^2 (0.0320)}{(0.0360)^2 (0.0680)} = 1.49$
Experiment 2					
začiatok:	0.000	0.000	0.100	0.100	$\frac{(0.100)^2 (0.100)}{(0)^2 (0)} = \infty^a$
rovnováha:	0.0567	0.0283	0.0433	0.0717	$\frac{(0.0433)^2 (0.0717)}{(0.0567)^2 (0.0283)} = 1.48$
Experiment 3					
začiatok:	0.100	0.100	0.100	0.100	$\frac{(0.100)^2 (0.100)}{(0.100)^2 (0.100)} = 1$
rovnováha:	0.0922	0.0961	0.1078	0.1039	$\frac{(0.1078)^2 (0.1039)}{(0.0922)^2 (0.0961)} = 1.48$

^a striktné vzato, v tomto prípade nemôžeme vyhodnotiť Q. Akákoľvek hodnota delená nulou nie je matematicky definovaná. Zápisom $Q = \infty$ sa myslí, že keď sa $[\text{Cu}^{2+}]$ a $[\text{Sn}^{2+}]$ blížia k nule, hodnota Q sa blíži nekonečnu.

Príklad uvedený nižšie ilustruje použitie vzťahu rovnovážnej konštanty K pre reakciu za špecifikovaných počiatočných podmienok. Je preto žiaduce poznať hodnotu K pre reakciu ktorá nás zaujíma. Tabuľka uvádza ako vypočítať hodnoty K: (1) Vychádzame z reakčnej zmesi obsahujúcej známe množstvá reaktantov alebo produktov. (2) Počkáme, kým systém dosiahne rovnováhu pri danej teplote. (3) Vypočítame reakčný kvocient na základe rovnovážnych množstiev reaktantov a produktov. Podmienkou použitia daného postupu je získanie informácie, či a kedy sa dosiahne rovnováha.

Obrázok znázorňuje, ako sa koncentrácie Cu^{2+} , Sn^{2+} , Cu^+ a Sn^{4+} menia, keď sa systém blíži k rovnováhe. Vidíme, že koncentrácie reaktantov a produktov zostávajú konštantné po dosiahnutí rovnováhy, čo je nevyhnutný dôsledok rovnovážneho stavu $Q = K$.



Príklad 1:

V rámci reakcie opísanej vyššie boli pri teplote 298 K namerané nasledovné rovnovážne koncentrácie reagujúcich zložiek: $[\text{Cu}^+]_{\text{eq}} = 0,148 \text{ mol/L}$, $[\text{Sn}^{2+}]_{\text{eq}} = 0,124 \text{ mol/L}$, $[\text{Sn}^{4+}]_{\text{eq}} = 0,176 \text{ mol/L}$. Aká je rovnovážna koncentrácia $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$.

Riešenie

Vychádzame z výrazu pre rovnovážnu konštantu danej reakcie, aktivít zúčastnených zložiek spolu s hodnotou rovnovážnej konštanty. Koncentrácie prevedieme na aktivity a dosadíme ich hodnoty do výrazu pre rovnovážnu konštantu. Výsledný výraz použijeme pre získanie aktivity Cu^{2+} . Nakoniec prevedieme aktivitu Cu^{2+} na koncentráciu.

Výraz pre rovnovážnu konštantu je:

$$K = \frac{a_{\text{Cu}^+(\text{aq})}^2 a_{\text{Sn}^{4+}(\text{aq})}}{a_{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})}^2 a_{\text{Sn}^{2+}(\text{aq})}} = 1.48$$

Koncentrácie sa prevedú na aktivity pomocou vzťahu $aX(\text{aq}) = [X]/c^\circ = [X]/1\text{M}$. Ako je explicitne uvedené pre $a_{\text{Cu}^+(\text{aq})}$, tento prevod jednoducho zahŕňa odstránenie jednotky M. V tomto prípade sú hodnoty koncentrácií a aktivít totožné.

$$a_{\text{Cu}^+(\text{aq})} = \frac{0.148 \text{ M}}{1 \text{ M}} = 0.148 \quad a_{\text{Sn}^{2+}(\text{aq})} = 0.124$$

$$a_{\text{Sn}^{4+}(\text{aq})} = 0.176$$

Dosadíme aktivity do výrazu pre rovnovážnu konštantu.

$$K = \frac{0.148^2 \times 0.176}{a_{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})}^2 \times 0.124} = 1.48$$

Riešime pre neznámu aktivitu, $a_{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})}$

$$a_{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})}^2 = \frac{0.148^2 \times 0.176}{0.124 \times 1.48} = 0.0210$$

$$a_{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})} = \sqrt{0.0210} = 0.145$$

Hodnoty aktivity prevedieme na koncentráciu: $[X] = a_{X(\text{aq})} \times c^\circ = a_{X(\text{aq})} \times 1 \text{ M}$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0.145 \times 1 \text{ M} = 0.145 \text{ M}$$

Pri riešení rovnovážnych príkladov by sme mali skontrolovať výsledky, aby sme sa uistili, že dávajú zmysel. Môžeme to urobiť jednoducho tak, že riešenie vrátime do výrazu pre rovnovážnu konštantu a vypočítame rovnovážnu konštantu, aby sme zistili, či súhlasí s hodnotou uvedenou v úlohe, ako je znázornené nižšie.

$$K = \frac{0.148^2 \times 0.176}{0.145^2 \times 0.124} = 1.48$$

Príklad 2:

Majme reakciu $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$, $K_c = 280$ pri 1000 K. Uvažujme o východiskovej situácii, v ktorej bude zmes uvedených plynov pri danej teplote uzavretá v 10-litrovej nádobe, pričom po dosiahnutí rovnováhy budú množstvá nasledovné: 0,68 mol SO_3 , 0,32 mol SO_2 a 0,16 mol O_2 . Aké budú rovnovážne množstvá daných zložiek (SO_2 , O_2 , SO_3) ak objem reakčnej zmesi znížime na 1/10 pôvodného objemu (1 liter)?

Počiatočné množstvá (v moloch) v objeme 10 L zodpovedajú nasledovným molárnym koncentráciám:

SO_3 : 0.68 mol $\rightarrow$ 0.068 M

SO_2 : 0.32 mol $\rightarrow$ 0.032 M

O_2 : 0.16 mol $\rightarrow$ 0.016 M

Systém je v rovnováhe, čo dokazuje vypočítaná hodnota:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = \frac{(0.068)^2}{(0.032)^2(0.016)} \approx 2.82 \times 10^2$$

Po znížení objemu sa koncentrácia uvažovaných látok zvýši desať násobne a iniciálna koncentrácia sa zmení nasledovne:

$$[\text{SO}_3] = 0.68 \text{ M}, [\text{SO}_2] = 0.32 \text{ M}, [\text{O}_2] = 0.16 \text{ M}$$

Reakčný kvocient bude mať hodnotu:

$$Q_c = \frac{(0.68)^2}{(0.32)^2(0.16)} \approx 28$$

Čiže: $Q_c < K_c$ ($28 \ll 280$)

Rovnováha reakcie sa posunie smerom doprava, následkom čoho bude vznikať viac SO_3 .

Vyjadríme bilanciu zmien: množstvo zreagovaného O_2 bude neznáma x (mol = M keďže $V = 1\text{L}$).

komponent	počiatok (M)	zmena (M)	rovnováha (M)
SO_2	0.32	$-2x$	$0.32 - 2x$
O_2	0.16	$-x$	$0.16 - x$
SO_3	0.68	$+2x$	$0.68 + 2x$

Vo výraze pre rovnovážnu konštantu vyjadríme reagujúce komponenty výrazmi v poslednom stĺpci:

$$280 = \frac{(0.68 + 2x)^2}{(0.32 - 2x)^2(0.16 - x)}$$

Vidíme, že ide o kvadratickú rovnicu, z ktorej sa navyše môže stať aj kubická, preto si ju zjednodušíme aplikovaním odmocniny na obe strany rovnice, následkom čoho sa tvar zmení:

$$\sqrt{280} = \frac{0.68 + 2x}{(0.32 - 2x)\sqrt{0.16 - x}}$$

$$16.73 \approx \frac{0.68 + 2x}{(0.32 - 2x)\sqrt{0.16 - x}}$$

Skúsme odhadnúť x logickým úsudkom a poznaním skutočnosti, že O_2 je limitujúcim reaktantom. Z reakčnej bilancie v tabuľke vyššie vyplýva, že $x < 0,16$. Keďže aj z rovnovážnej konštanty vyplýva, že sa silne uprednostňuje tvorba SO_3 , posun vyvolaný zvýšením tlaku (znížením objemu) nebude veľký. Skúsme do výrazu dosadiť hodnotu blízku polovici 0,16 (napr. 0,075) a uvidíme aká bude miera (ne)rovnosti.

$$16.73 \approx \frac{0.68 + 2 \cdot 0.075}{(0.32 - 2 \cdot 0.075)\sqrt{0.16 - 0.075}} \approx \frac{0.83}{0.049555} \approx 16.749$$

Vidíme, že miera nerovnosti je akceptovateľná, čiže hodnota $x \approx 0.075$ môže byť "kompromisné" riešenie rovnice.

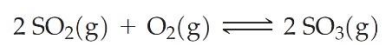
Množstvá jednotlivých zložiek po ustálení rovnováhy v objeme 1 liter vypočítame podľa jednoduchých výrazov bilančnej tabuľky uvedenej vyššie. Keďže pracujeme s objemom 1 liter, molarita = počet molov.

$$\text{SO}_2: 0.32 - 2(0.075) = 0.17 \text{ mol}$$

$$\text{O}_2: 0.16 - 0.075 = 0.085 \text{ mol}$$

$$\text{SO}_3: 0.68 + 2(0.075) = 0.83 \text{ mol}$$

Tieto hodnoty budú rovnovážnymi množstvami po znížení objemu z 10 litrov na 1 liter. Vidíme, že došlo k nárastu podielu SO_3 v reakčnej zmesi. Hodnoty potvrdzujú predpoklad o posune rovnováhy smerom doprava. Nie je prekvapivé, že reakčný systém pri zmenšení objemu a zvýšení tlaku uprednostní tú stranu reakcie na ktorej vzniká menej molov (tri moly naľavo vs. dva na pravej strane).



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

