



Chemia - laboratorium

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
Studia stacjonarne, Rok I, Semestr zimowy 2013/14



Dr hab. inż. Tomasz Brylewski

e-mail: brylew@agh.edu.pl

tel. 12-617-5229

Katedra Fizykochemii i Modelowania Procesów
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
A3, I p., pokój 105

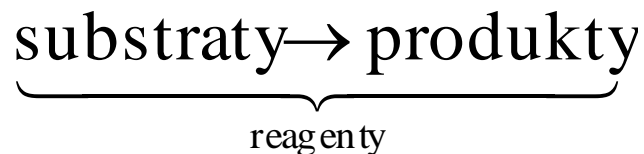
Konsultacje: wtorek 10:00-11:00

Kinetyka i równowaga chemiczna

- szybkość reakcji chemicznej,
- reakcje odwracalne i nieodwracalne,
- prawo równowagi chemicznej (prawo działania mas),
- stałe równowagi chemicznej (K_x , K_p , K_c),
- prawo przesunięć równowagi (reguła przekory).

Kinetyka i równowaga chemiczna - wprowadzenie

Zapis uogólnionego równania reakcji chemicznej w postaci:



nie daje nam gwarancji, czy w warunkach określonych przez:

- temperaturę,
- ciśnienie,
- zawartość poszczególnych reagentów

dana reakcja przebiega **wg podanego powyżej schematu**.

Możliwe są następujące warianty:

- reakcja przebiega wg zaproponowanego schematu,
- reakcja przebiega w kierunku przeciwnym,
- żaden z w/w procesów nie jest w dominującym stopniu obserwowany.



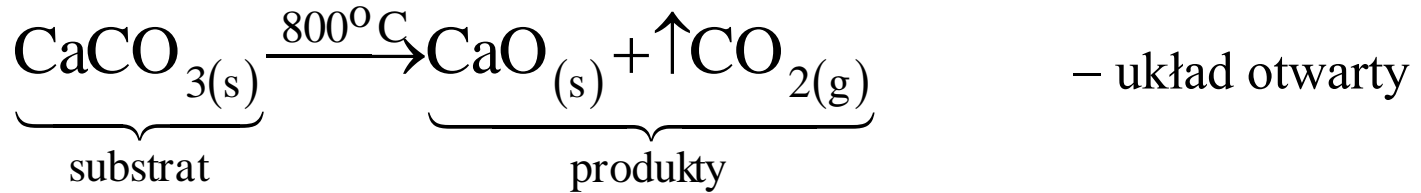
Kinetyka i równowaga chemiczna - wprowadzenie, cd.

- Różne warianty wynikają z ogromnej różnorodności reakcji chemicznych zachodzących w przyrodzie.
- Wyróżnia się takie reakcje, w których reagenty reagują bardzo szybko, tj. w taki sposób, że nie można wykryć substratów w etapie końcowym reakcji (np. rozpad materiałów wybuchowych).
- Istnieją takie układy, w których po zakończeniu reakcji powstaje tylko minimalna ilość produktów reakcji, a więc reakcje przebiegające bardzo wolno (np. zachodzące we wnętrzu skorupy ziemskiej przez wiele tysięcy lat).
- Między tymi dwoma przypadkami są układy o najróżnorodniejszych stopniach przereagowania - **są to reakcje odwracalne** → **procesy nieodwracalne** stanowią skrajny przypadek, który charakteryzuje się całkowitym przereagowaniem substratów reakcji.
- **Szybkość reakcji chemicznej zależy nie tylko od tego, z jaką reakcją mamy do czynienia, ale w znacznym stopniu od warunków, jakie panują w układzie.**

Kinetyka i równowaga chemiczna

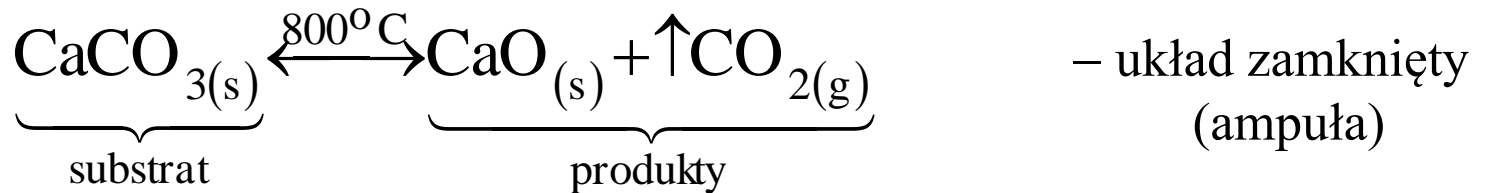
- reakcje odwracalne i nieodwracalne

Aby to wyjaśnić rozpatrzmy następującą reakcję:



→ po zajściu reakcji nie ma już substratu – uległ ”zamianie” na produkty – klasyczny przykład [reakcji nieodwracalnej](#)

Poprzez zmianę warunków reakcji:



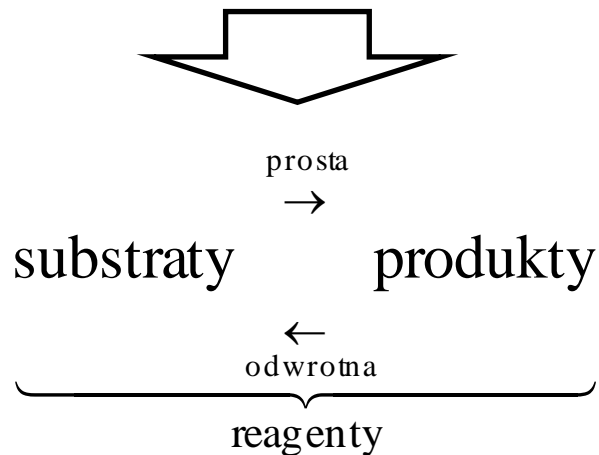
→ rozkład termiczny węgla wapnia nie zachodzi do końca, w tych warunkach reakcja zachodzi w obydwie strony, co zaznaczono znakiem podwójnej strzałki, gdyż w takim układzie są wszystkie reagenty, tj. substraty i produkty reakcji – klasyczny przykład [reakcji odwracalnej](#)

Kinetyka i równowaga chemiczna

- reakcje odwracalne i nieodwracalne, cd.

Opis reakcji odwracalnej jest następujący:

- **reakcja prosta** - reakcja przebiegająca z lewej strony na prawą,
- **reakcja odwrotna** - reakcja przebiegająca w kierunku przeciwnym.



Kinetyka i równowaga chemiczna - szybkość reakcji

W celu wyjaśnienia stanu równowagi chemicznej, zdefiniujemy **szybkość reakcji chemicznej**:

$$v = \pm \frac{dc}{dt}$$

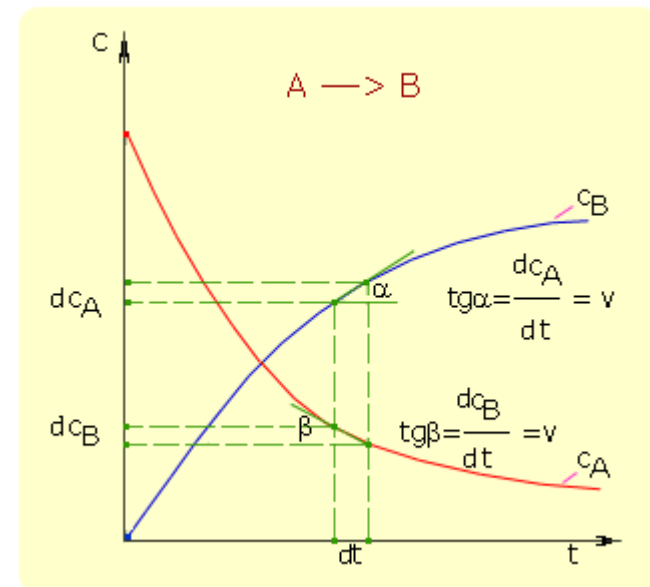
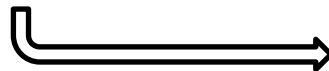
gdzie: dc – zmiana stężenia substratu lub produktu,
 dt – zmiana czasu.

Zmiana szybkości reakcji – zmiana stężenia substratu lub produktu reakcji następująca w ciągu jednostki czasu

”+” - przyrost stężenia produktów reakcji

”-” - spadek stężenia substratów reakcji

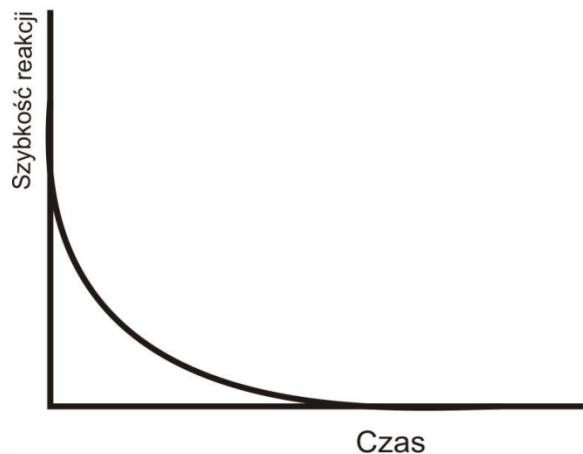
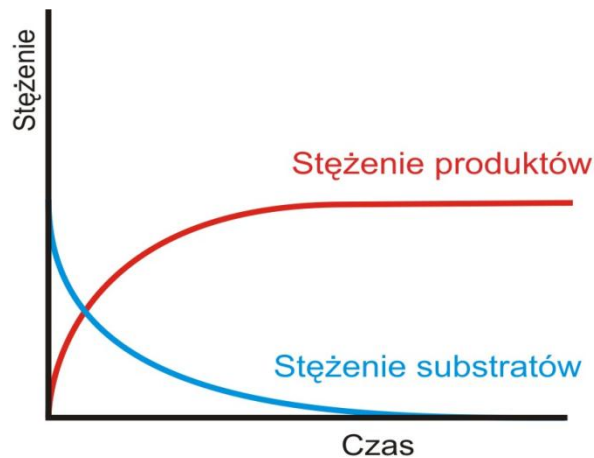
Graficznym obrazem w/w równania jest nachylenie stycznej do krzywej zależności $c = f(t)$



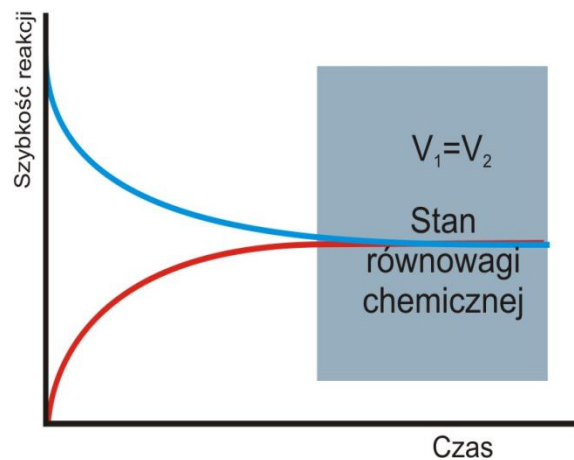
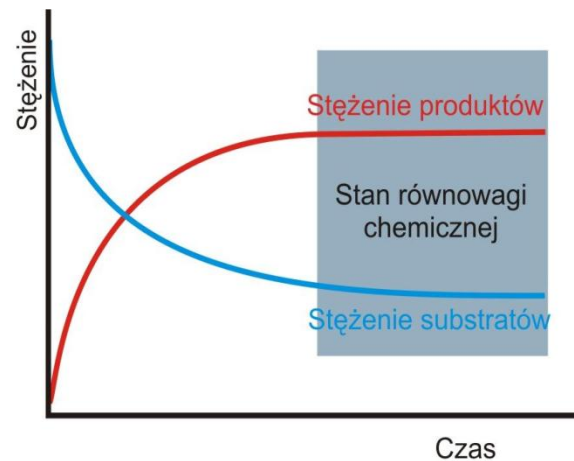
Kinetyka i równowaga chemiczna

- szybkość reakcji, cd.

Reakcja nieodwracalna



Reakcja odwracalna



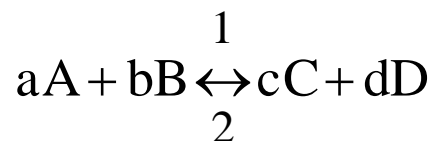
Kinetyka i równowaga chemiczna - stan równowagi

- **Proces nieodwracalny** biegnący do końca - szybkość reakcji prostej przeważa nad szybkością reakcji odwrotnej, substraty przereagowują w produkty.
- **Stan równowagi chemicznej** - szybkości reakcji w obu kierunkach są takie same, w stanie równowagi ilość substratów i produktów nie ulega zmianie pomimo, że obie reakcje w dalszym ciągu zachodzą.
- Równowaga chemiczna - **stan układu o maksymalnej trwałości** w danych warunkach, czyli o minimalnym zasobie energii.

Kinetyka i równowaga chemiczna - stan równowagi, cd.

Matematyczne sformułowanie stanu równowagi chemicznej w oparciu o rozważania kinetyczne:

Rozważmy reakcję:



Założenie: rozpatrywana reakcja dochodzi do stanu równowagi, w którym wymienione substancje A, B, C i D obecnie są w odpowiednio dobranych ilościach.

Jeżeli dwie substancje A i B reagują ze sobą w układzie homogenicznym, to szybkość reakcji chemicznej jest proporcjonalna do stężenia reagujących substancji – wzrost stężenia substancji A lub B prowadzi do wzrostu szybkości reakcji:

$$v_1 = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

gdzie: k_1 – stała szybkości reakcji, zależna od własności chemicznych reagentów i temperatury, [] – stężenie wyrażone w mol/dm³

Kinetyka i równowaga chemiczna - stan równowagi, cd.

natomiast w kierunku reakcji odwrotnej:

$$v_2 = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

W stanie równowagi dynamicznej szybkości obu reakcji wyrównują się:

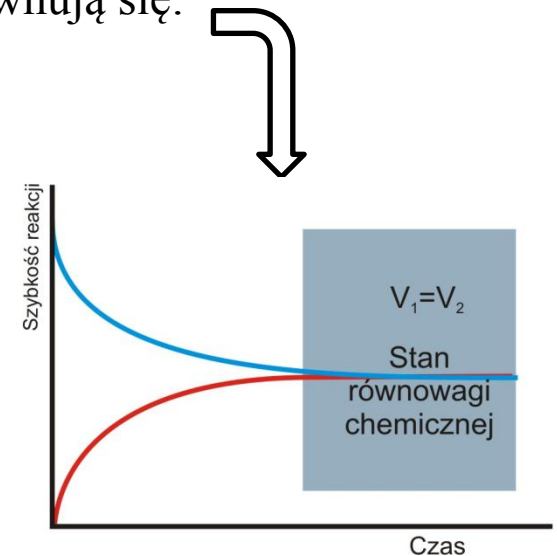
$$v_1 = v_2$$

po podstawieniu

$$k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

Przekształcając to równanie, mamy:

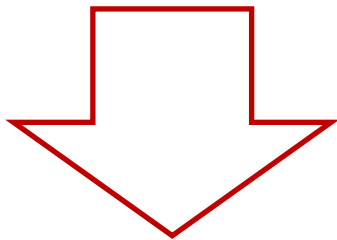
$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$



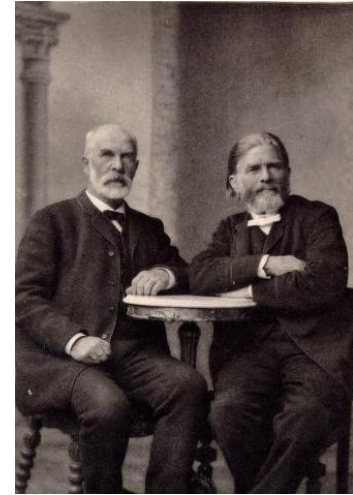
Stosunek dwóch szybkości reakcji w danej temperaturze - stała równowagi chemicznej.

Kinetyka i równowaga chemiczna - prawo równowagi chemicznej

Wyrażenie na stałą równowagi zostało sformułowane w 1864 roku przez Guldberga i Waagego, jako tzw. *prawo działania mas*:



$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$



K.M. Guldberg i P. Waage

W stałej temperaturze w stanie równowagi chemicznej iloraz iloczynu stężeń produktów do iloczynu stężeń substratów reakcji, podniesionych odpowiednio do potęg, których wykładniki są równe współczynnikom w chemicznym równaniu reakcji ma wartość stałą.

Stała równowagi chemicznej jest wielkością charakterystyczną dla danej reakcji:

- zależna od temperatury,
- niezależna od stężeń reagentów.

Kinetyka i równowaga chemiczna

- prawo równowagi chemicznej, cd.

→ Ogólna postać prawa działania mas w odniesieniu do układów w stanie gazowym, ciekłym i stałym:

$$K_x = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b}$$

stwierdza, że w stanie równowagi iloczyn ułamków molowych produktów reakcji podniesionych do odpowiednich potęg, podzielony przez iloczyn ułamków molowych substratów reakcji, również podniesionych do odpowiednich potęg, przyjmuje wartość stałą.

→ Pojęcie ułamka molowego roztworu:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

gdzie: x_i – ułamek molowy roztworu → określa stosunek liczby danego składnika (n_i) roztworu do ogólnej liczby moli wszystkich składników tworzących roztwór ($\sum n_i$),

→ dla roztworu dwuskładnikowego ułamki molowe obu składników:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \qquad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Kinetyka i równowaga chemiczna - prawo równowagi chemicznej, cd.

→ Jeżeli substancje A, B, C i D są gazami - wzór na prawo działania mas, w którym występują ciśnienia cząstkowe reagentów jest postaci:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Stała równowagi K_p nie zależy od ciśnienia całkowitego, zależy tylko od temperatury.

→ Jeżeli substancje A, B, C i D są cieczeniami - wzór na prawo działania mas, w którym występują stężenia reagentów wyrażone w molach na dm^3 jest postaci:

$$K_c = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

Stałej równowagi K_c używa się w przypadku rozpatrywania równowag w roztworach, a więc w układach pod stałym ciśnieniem atmosferycznym i w stałej objętości.

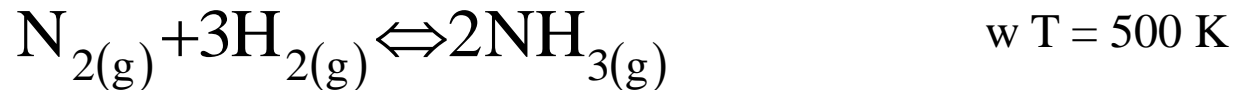
Kinetyka i równowaga chemiczna

- prawo równowagi chemicznej, cd.

→ **Sens fizyczny stałej K:**

wskazuje, ile razy przy jednakowych stężeniach (równych 1 mol/dm³) i w danej temperaturze szybkość reakcji w danym kierunku jest większa lub mniejsza od szybkości reakcji odwrotnej.

→ **jeżeli $K < 1$** - w stanie równowagi stężenie substratów ↑ a produktów ↓, np.:

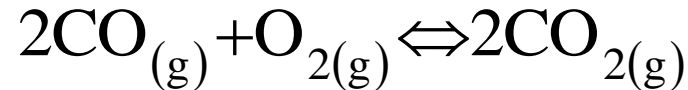


$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = 2,4 \times 10^{-5}$$

Wniosek: stan równowagi zostaje osiągnięty po wytworzeniu niewielkiej ilości amoniaku.

Kinetyka i równowaga chemiczna - prawo równowagi chemicznej, cd.

→ *jeżeli $K > 1$* - w stanie równowagi stężenie produktów \uparrow a substratów \downarrow , np.:



w $T = 2000 \text{ K}$

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]} = 6,6 \times 10^6$$

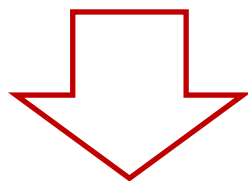
Wniosek: ilość CO_2 znacznie przewyższa (zajmuje ok. 98% objętości) nad O_2 i $\text{CO} \Rightarrow$ reakcja jest przesunięta w prawo.

Kinetyka i równowaga chemiczna

- reguła przekory

→ Dodatek jednej z reagujących substancji powoduje przesunięcie równowagi, czyli zmianę stężeń reagentów biorących udział w reakcji, trwającą do chwili, kiedy stężenia te znów będą spełniały prawo równowagi.

Kierunek tych zmian został wyjaśniony jakościowo w roku 1881 w postaci **zasady Le Chateliera-Brauna** znanej powszechnie pod nazwą reguły przekory



H.L. Chatelier
1850-1936



K.F. Braun
1850-1918

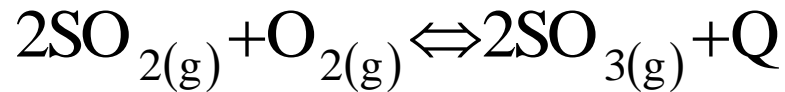
Jeżeli na układ znajdujący się w stanie równowagi dynamicznej wywarte zostanie jakieś działanie zewnętrzne – w wyniku zmiany jednego z parametrów warunkujących istnienie tego stanu równowagi, to wówczas układ dąży do tego, aby to działanie zewnętrzne zmniejszyć do minimum.

Kinetyka i równowaga chemiczna

- reguła przekory, cd.

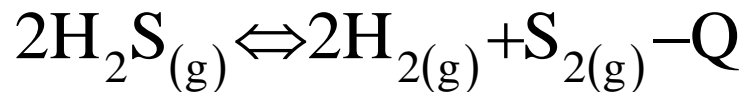
→ wpływ temperatury i ciśnienia na stałą równowagi:

dla reakcji egzotermicznych:



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

dla reakcji endotermicznych:



$$K_c = \frac{[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{S}_2]}{[\text{H}_2\text{S}]^2}$$

Istota równowagi chemicznej i przewidywanie kierunku reakcji - ćwiczenie

Ćwiczenie

Do próbki uprzednio przepłukanej wodą destylowaną dodać po 1 kropli reagentów w postaci azotanu(V) ołowiu(II) i jodku potasu, a następnie dodać wodę destylowaną do $\frac{3}{4}$ objętości próbki. Zaobserwować przebieg wytrącenia się osadu jodku ołowiu(II) i określić jego postać. Powstały osad następnie rozpuścić przez ostrożne ogrzanie zawartości próbki do wrzenia, po czym natychmiast oziębic próbkę w bieżącej zimnej wodzie. Zaobserwować zjawisko krystalizacji osadu jodku ołowiu(II). Napisać równanie przebiegu powyższej reakcji w postaci cząsteczkowej i cząsteczkowo-jonowej i uzasadnić efekt ponownego tworzenia się osadu jodku ołowiu(II) na podstawie prawa przesunięć równowagi.