

## CHEMICKÁ ROVNOVÁHA

Pri **vratných reakciách** (iný názov - obojsmerné reakcie = môžu prebiehať v oboch smeroch, čiže z reaktantov vznikajú produkty a súčasne z produktov naspäť vznikajú východiskové látky) prebiehajúcich v uzavretých\* sústavách, sa **po určitom čase ustáli** stav – **chemická rovnováha**. Počas rovnováhy platí, že rýchlosť protismerných dejov (reakcií) je rovnaká.

Všeobecný zápis obojsmernej reakcie:



priama reakcia →

spätná reakcia ←

Na začiatku reakcie platí, že  $v_1 > v_2$ , lebo v sústave sú na začiatku len reaktanty (východiskové látky). Rýchlosť priamej reakcie  $v_1$  je v tomto prípade väčšia ako rýchlosť spätnej chemickej reakcie  $v_2$ .

V priebehu reakcie postupne rýchlosť priamej reakcie klesá (pretože ubúdajú reaktanty) a rýchlosť spätnej reakcie rastie (pretože sa zvyšuje množstvo produktov), až kým sa rýchlosti priamej a spätnej reakcie nevyrovnajú, teda pokiaľ neplatí  $v_1 = v_2$  a sústava sa dostala do stavu rovnováhy. Rovnováha má **dynamický charakter** – to znamená, že sa dá porušiť a meniť vplyvom rôznych faktorov, nie je to nemenný trvalý – statický stav.

V **čase** chemickej **rovnováhy** platí:

1. V rovnovážnom stave sa **rýchlosti priamej a spätnej reakcie rovnajú**  $v_1 = v_2$ .
2. **Koncentrácie** reaktantov a produktov **sa nemenia** – nazývame ich **rovnovážne koncentrácie**, označujú sa **hranatými zátvorkami** [ ], napr.: zápis [ HBr ] = 2 mol/dm<sup>3</sup> prečítame: „rovnovážna koncentrácia kyseliny bromovodíkovej je dva mol/dm<sup>3</sup>.“

Pozn.: \* Pozn.: Uzavretá sústava neumožňuje výmenu častíc s okolím

Meraním rovnovážnych koncentrácií (= koncentrácie látok v čase rovnováhy) sa zistilo, že:

**Podiel zo súčinu číselných hodnôt rovnovážnych koncentrácií produktov umocnených príslušnými stechiometrickými koeficientmi a súčinu číselných hodnôt rovnovážnych koncentrácií reaktantov umocnených príslušnými stechiometrickými koeficientmi je konštantný (Guldberg – Waageho zákon chemickej rovnováhy, 1867).**

Tento podiel sa nazýva **rovnovážna konštant**a, označenie:  $K_c$ .

**Vzťah pre výpočet rovnovážnej konštanty  $K_c$**  je odvodený z rýchlostnej rovnice:

$$v = k \cdot c^{\alpha}(A) \cdot c^{\beta}(B)$$

V čase rovnováhy použijeme rovnovážne koncentrácie látok v sústave:  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$ ,  $[D]$

a zapíšeme vzťahy pre rýchlosť priamej reakcie:  $v_1 = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b$

pre rýchlosť spätnej reakcie:  $v_2 = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d$

Platí:  $v_1 = v_2$

dosadíme za  $v_1$  a  $v_2$ :  $k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d$

z tejto rovnice matematickými úpravami (presunom na druhú stranu):  $/ k_2$  a  $/ [A]^a \cdot [B]^b$  dostaneme vzťah:

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

kde:

$$\frac{k_1}{k_2} = K_c$$

$k_1, k_2$  - rýchlostné konštanty,  
ich podiel je opäť konštantný

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \rightarrow \text{matematický podiel}$$

$\rightarrow$  súčin

$a, b, c, d$  - stechiometrické koeficienty

$[C], [D]$  - rovnovážne koncentrácie produktov

$[A], [B]$  - rovnovážne koncentrácie reaktantov

Takýto vzťah pre rovnovážnu konštantu sa aplikuje v **homogénnych** sústavách, tj. všetky látky v danej sústave majú rovnaké skupenstvo.

V **heterogénnych** sústavách nie sú všetky zložky v rovnakej fáze (skupenstve). V heterogénnych sústavách je rovnovážna konštantá definovaná iba parciálnymi\* tlakmi plyných látok alebo koncentraciami látok prítomných v roztoku.

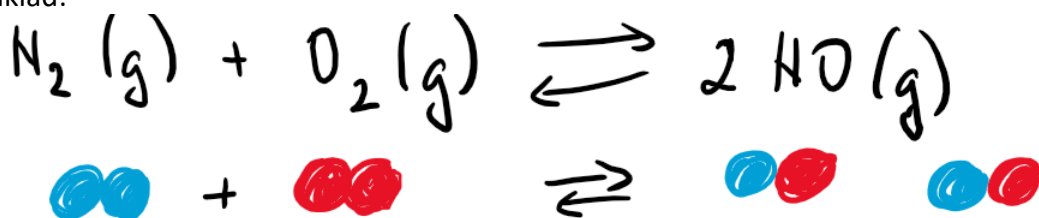
(Pozn.: \*parciálny tlak je čiastkový tlak jednotlivkej plynnej zložky v sústave.)

Rovnováhu v reakciách, v ktorých sa nachádzajú plyné látky, možno charakterizovať teda aj rovnovážnou konštantou, ktorú vypočítame na základe parciálnych tlakov jednotlivých plyných látok. Rovnovážnu konštantu plynov potom označujeme **K<sub>p</sub>**. Do vzťahu pre výpočet rovnovážnych konštant dosadíme miesto rovnovážnych koncentrácií ich parciálne tlaky.

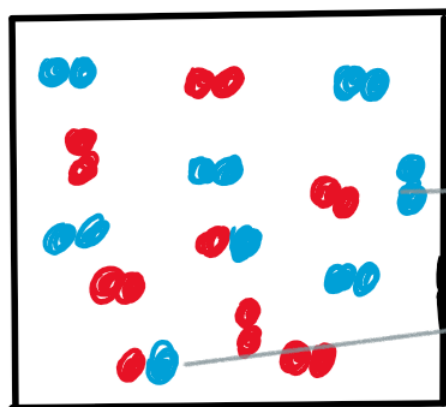
### Význam hodnoty K<sub>c</sub>

Ako ovplyvnia veľkosti rovnovážnych koncentrácií látok hodnotu K<sub>c</sub> ?

Príklad:



Sústava v rovnováhe:



veľká koncentrácia  
reaktantov,  
nízka koncentrácia  
produktor

Zapíšeme vzťah pre výpočet K<sub>c</sub>:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2]^1 \cdot [\text{O}_2]^1}$$

$$1 \text{N}_2(\text{g}) + 1 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g})$$

! jednotku nepíšeme, toto je len vzor

Z obrázka je jasné, že rovnovážna koncentrácia produktu je malá, reaktantov veľká.

Kc bude mať malú hodnotu - reaktanty sa v malej miere premenili na produkt. Hovoríme, že rovnováha je posunutá sa stranu reaktantov.

Pre túto reakciu pri teplote 25°C je  $K_c = 4,6 \cdot 10^{-31}$ , reakcia takmer **neprebíha**. To je dobré, pretože inak by v našej atmosfére bolo veľa jedovatého oxidu dusnatého NO, ktorý sa navyše reakciou s kyslíkom oxiduje na toxický oxid dusičitý NO<sub>2</sub>. Ten zreaguje s vodou na kyselinu dusičnú – príčinu kyslých dažďov).

Číselne:

$K \ll 10^{-3}$  veľmi malá hodnota Kc znamená, že reakcia (prakticky) neprebíha ( $\leftarrow$ ), reaktanty sa takmer vôbec nepremenili na produkty

$K \ll 1$  rovnováha je posunutá na stranu reaktantov, reaktanty sa v malej miere premenili na produkty

$K \approx 1$  „ukážková“ vratná reakcia

$K \gg 1$  rovnováha posunutá na stranu produktov, reaktanty sa vo veľkej miere premenili na produkty

$K \gg 10^3$  veľká hodnota Kc - reakcia je viacmenej jednosmerná reakcia ( $\rightarrow$ ), reaktanty sa takmer úplne premenili na produkty

**! Hodnota Kc závisí od teploty, pri ktorej daná reakcia prebieha.**

\*\* V niektorej literatúre nájdete hodnotu 10<sup>4</sup>.

## Faktory ovplyvňujúce chemickú rovnováhu

- ♣ **koncentrácia reaktantov a produktov**
- ♣ **teplota sústavy**
- ♣ **tlak v sústave**

- katalyzátor **nemá** vplyv na chemickú rovnováhu (pretože mení hodnotu aktivačnej energie v oboch smeroch reakcie rovnako), nemá vplyv na hodnotu rovnovážnej konštanty. Katalyzátor má vplyv len na rýchlosť ustálenia rovnováhy - jeho použitie skráti čas, za ktorý sa rovnováha vytvorí.

Vonkajšie vplyvy (vyššie uvedené 3 faktory) pôsobia na chemickú rovnováhu. Tento jav sa uplatňuje najmä pri výrobe a príprave určitých chemických látok. Napríklad, ak chceme získať čo najväčšie množstvo produktu, posúvame rovnováhu chemickej reakcie v smere tvorby produktu. A naopak, v prípade, že chemickou reakciou vzniká veľké množstvo produktu, ktoré je neželané, môžeme zmenou podmienok posunúť rovnováhu v smere reagujúcich látok – reaktantov.

Pri zmene reakčných podmienok vonkajšími zásahmi sa naruší pôvodná rovnováha a dochádza k vytvoreniu novej rovnováhy.

Platí pri tom:

**Zákon akcie a reakcie - Le Chatelierov - Braunov princíp pohyblivej rovnováhy (1884 – 1886):**

Porušenie rovnováhy vonkajším vplyvom  $\neq$  akcia/ vyvoláva dej  $\neq$  reakciu/, ktorý smeruje k zrušeniu účinku tohto vplyvu a stav rovnováhy sa opätovne obnoví.

**Prehľad faktorov ovplyvňujúcich rovnováhu:**

**Akcia**

**Reakcia**

**Zmena koncentrácie:**

Pridanie reaktantu  $\uparrow c(R)$

Posun rovnováhy k produktom  $\uparrow c(P)$

(ak zvýšime koncentráciu reaktantu = pridáme ho do reakčnej sústavy, bude vznikať viac produktu, tj. zväčší sa koncentrácia produktov)

Pridanie produktu  $\uparrow c(P)$

Posun rovnováhy k reaktantom  $\uparrow c(R)$

(ak zvýšime koncentráciu produktu = pridáme ho do sústavy, bude viac vznikať reaktantu, tj. zväčší sa koncentrácia reaktantov)

Odobratie produktu  $\downarrow c(P)$       Posun rovnováhy k produktom  $\uparrow c(P)$ , tj. zväčší sa koncentrácia produktov

(ak znížime koncentráciu produktu = odoberieme ho zo sústavy, bude vznikať viac produktu)

Odobratie reaktantu  $\downarrow c(R)$       Posun rovnováhy k reaktantom  $\uparrow c(R)$ , tj. zväčší sa koncentrácia reaktantov)

(ak znížime koncentráciu reaktantu = odoberieme ho zo sústavy, bude vznikať viac reaktantu)

### Zmena tlaku:

Tlak ovplyvňuje priebeh chemickej reakcie **len** v prípade, že táto chemická reakcia prebieha v **plynnej fáze** a len v tom prípade, keď sa v priebehu chemickej reakcie **mení látkové množstvo plyných látok**.

Zvýšenie tlaku  $\uparrow p$       Posun rovnováhy v smere (na stranu) **menšieho** počtu mólov plyných častíc (g)

Zníženie tlaku  $\downarrow p$       Posun rovnováhy v smere **väčšieho** počtu mólov (g)

### Zmena teploty:

Zvýšenie teploty      Posun rovnováhy k produktom  $\uparrow c(P)$   
v endotermických reakciách  $\uparrow t_{\text{endot}}$

(zvýšením teploty endotermickej reakcie získame viac produktu, rovnováha sa posúva v smere reakcie, pri ktorej sa teplo spotrebúva)

Zvýšenie teploty      Posun rovnováhy k reaktantom  
v exotermických reakciách  $\uparrow t_{\text{exot}}$

(zvýšením teploty exotermickej reakcie zostane viac reaktantu)

všeobecne:

Zníženie teploty      Rovnováha sa posunie v smere exotermického priebehu, tj. v smere reakcie, pri ktorej sa teplo uvoľňuje), rastie koncentrácia produktov a  $K_c$  exotermickej reakcie

Zvýšenie teploty      Rovnováha sa posunie v smere endotermického priebehu, tj. rastie koncentrácia produktov a  $K_c$  endotermickej reakcie

## Príklady:

### Príklad 1 (komplexný):

Amoniak sa vyrába priamou syntézou prvkov – dusíka a vodíka.

Reakčné teplo tejto reakcie je  $\Delta H = -92,4 \text{ kJ/mol}$

Po dosiahnutí rovnovážneho stavu pri určitej teplote boli namerané nasledujúce koncentrácie látok:

$$[\text{H}_2] = 0,0575 \text{ mol.dm}^{-3}, [\text{N}_2] = 0,0425 \text{ mol.dm}^{-3} \quad [\text{NH}_3] = 1,50 \text{ mol.dm}^{-3}.$$

Táto reakcia má pri teplote  $25^\circ\text{C}$  hodnotu  $K_c = 4,1 \cdot 10^8$ ,

pri teplote  $127^\circ\text{C}$  hodnotu  $K_c = 3,8 \cdot 10^4$

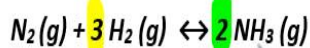
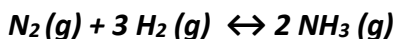
### Úlohy:

- Zapíšte vzťah pre výpočet rovnovážnej konštanty  $K_c$
- Zapíšte vzťah pre výpočet rovnovážnej konštanty  $K_p$ .
- Vypočítajte rovnovážnu konštantu tejto reakcie.
- Aký vplyv bude mať na reakciu zmena teploty?
- Dosiahne sa väčší výťažok amoniaku zmenou tlaku? Ak áno, akým spôsobom?

### Riešenie:

#### a) Zapíšte vzťah pre výpočet rovnovážnej konštanty.

Napíšeme chemickú rovnicu výroby amoniaku syntézou (= zlúčenie) dusíka a vodíka:



Zapíšeme vzťah pre  $K_c$ :

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

rovnovážna koncentrácia produktu umocnená stechiometrickým koeficientom

súčin rovnovážnych koncentrácií reaktantov umocnených stoch. koef.

**b) Zapište vzťah pre výpočet rovnovážnej konštanty  $K_p$ .**

Zapišeme vzťah pre  $K_p$  – všetky zložky sú **plyny**, každá z nich má svoj parciálny tlak  $p$ :

$p(\text{H}_2)$ ,  $p(\text{N}_2)$ ,  $p(\text{NH}_3)$

$K_p$  je obdoba  $K_c$ , ale dosádzame do vzťahu parciálny tlak miesto rovnovážnych koncentrácií:

$$K_p = \frac{p(\text{NH}_3)^2}{p(\text{H}_2)^3 \cdot p(\text{N}_2)}$$

**c) Vypočítajte rovnovážnu konštantu tejto reakcie.**

Do vzťahu pre  $K_c$  dosadíme hodnoty rovnovážnych koncentrácií zadané v úlohe zmerané pri určitej teplote:

$[\text{H}_2] = 0,0575 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{N}_2] = 0,0425 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $[\text{NH}_3] = 1,50 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 [\text{N}_2]} = \frac{1,50^2}{0,0575^3 \cdot 0,0425} = 278\,479 = 2,78 \cdot 10^5$$

**!!! Všimnite si, že  $K_c$  nepíšeme jednotku, považujeme ju za bezrozmernú**

(keďže delíme rôzne mocniny jednotky  $\text{mol}/\text{dm}^3$ , výsledok by nemusel byť vždy bezrozmerný (=1), ale výslednou jednotkou by boli rôzne mocniny  $\text{mol}/\text{dm}^3$ )

**d) Aký vplyv bude mať na reakciu zmena teploty?**

Podľa zápornej hodnoty v zadaní  $\Delta H = -92,4 \text{ kJ}/\text{mol}$  vieme, že ide o exotermickú reakciu.

1) z vplyvu teploty na rovnováhu reakcií vieme, že

- zvýšenie teploty v exotermických reakciách spôsobí posun rovnováhy k smerom k reaktantom, čiže zvýšením teploty exotermickej reakcie zostane viac reaktantov.

2) zo zadaných hodnôt  $K_c$  pri rôznych teplotách

$t = 25^\circ\text{C}$  hodnota  $K_c = 4,1 \cdot 10^8$ ,

$t = 127^\circ\text{C}$  hodnota  $K_c = 3,8 \cdot 10^4$

vidíme, že hodnota  $K_c$  pri nižšej teplote je väčšia, tj. reaktanty sa vo väčšej miere premieňajú na produkty ako je to pri vyššej teplote, kde je menšia hodnota  $K_c$ .



**Odpoveď d):** V danej reakcii potrebujeme vyrobiť čo najviac amoniaku = produktu, teda danú reakciu nie je vhodné uskutočňovať pri vysokej teplote. Zvýšením teploty by bol výťažok reakcie (množstvo amoniaku) menší.

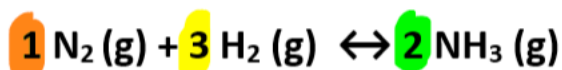
**e ) Dosiahne sa väčší výťažok amoniaku zmenou tlaku? Ak áno, akým spôsobom?**

Tlak ovplyvňuje priebeh chemickej reakcie len v prípade, že táto chemická reakcia prebieha v plynnéj fáze a len v tom prípade, keď sa v priebehu chemickej reakcie mení látkové množstvo plynných látok.



1) v reakčnej sústave sú prítomné zložky v plynnom skupenstve – **g**.

2) nastala zmena počtu plynných častíc na ľavej a pravej strane rovnice, tj. zmenilo sa látkové množstvo plynných častíc na strane reaktantov a produktov:



Ľavá strana rovnice: **1 + 3 = 4** móly plynných častíc

Pravá strana rovnice: **2** móly plynných častíc

$$4 > 2$$

**Odpoveď 1:**

Zmena tlaku rovnováhu tejto reakcie ovplyvní, teda aj výťažok amoniaku.

Ďalej vieme, že:

**zvýšenie** tlaku vyvolá posun rovnováhy v smere **menšieho** počtu mólov plynných častíc (g)

**zníženie** tlaku vyvolá posun rovnováhy na stranu **väčšieho** počtu mólov plynných častíc (g)

Množstvo amoniaku je 2 mol, čo je menej ako 4 mol (=súčet mólov plynných častíc reaktantov)

Požadujeme vznik amoniaku, potrebujeme posunúť rovnováhu v smere menšieho počtu plynných častíc, čo dosiahneme zvýšením tlaku.

**Odpoveď 2:**

Väčší výťažok amoniaku pri jeho výrobe dosiahneme zvýšením tlaku.

Príklad 2:

Napíšte vzťah pre výpočet rovnovážnej konštanty  $K_c$  a  $K_p$  reakcie:



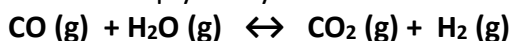
**Riešenie:**  $K_p = p(\text{CO}_2)$

Parciálny tlak tuhých látok je konštantný a preto je zahrnutý do rovnovážnej konštanty.

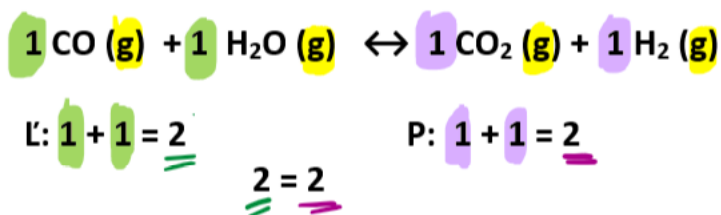
$K_c = [\text{CO}_2]$  – vypočíta sa z rovnovážnej koncentrácie  $\text{CO}_2$ .

Príklad 3:

Určte ako vplýva zvýšenie tlaku na chemickú rovnováhu nasledovnej chemickej reakcie:



**Riešenie:**



**Odpoveď:**

Zložky sústavy sú v plynnom skupenstve, ale v priebehu chemickej reakcie sa látkové množstvo plynných zložiek nemení, preto:

tlak v tejto reakcii **neovplyvní** chemickú rovnováhu, a teda ani výťažok reakcie.

Príklad 4:

Vypočítajte rovnovážnu konštantu reakcie



ak viete, že začiatočná koncentrácia látky A aj B bola  $0,5 \text{ mol/dm}^3$  a rovnovážna koncentrácia C je  $0,2 \text{ mol/dm}^3$ .

**Riešenie:**

Zápis:

začiatočná koncentrácia látky A:  $c(\text{A}) = 0,5 \text{ mol/dm}^3$

začiatočná koncentrácia látky B:  $c(\text{B}) = 0,5 \text{ mol/dm}^3$

rovnovážna koncentrácia C:  $[\text{C}] = 0,2 \text{ mol/dm}^3$ .

Vzťah pre výpočet  $K_c$  danej reakcie:

$$K_c = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

Potrebuje zistiť a dosadiť rovnovážne koncentrácie  $[A]$ ,  $[B]$  a  $[D]$ .

Vieme, že:

- počas reakcie reaktanty ubúdajú, ich koncentrácia sa znižuje, koncentrácia produktov narastá

- v tejto reakcii majú všetky látky stechiometrický koeficient **1**, ich látkové množstvá sú v rovnakých pomeroch  $A : B : C : D = 1 : 1 : 1 : 1$ ,

teda aj množstvá látky C a D sú v pomere 1 : 1, teda  $[C] = [D] = 0,2 \text{ mol/dm}^3$

- koncentrácia C a D rástla z 0 na **0,2** mol/dm<sup>3</sup>, podľa toho vieme, že z A a B rovnaké množstvo ubudlo – premenilo sa na produkt:

$[A] = c(A) - x = \text{začiatočná koncentrácia} - \text{úbytok koncentrácie} = 0,5 - 0,2 = 0,3 \text{ mol/dm}^3$

$[B] = c(B) - x$

$c(A) = c(B)$

a

$[A] : [B] = 1 : 1$ , teda aj  $[A] = [B] = 0,3 \text{ mol/dm}^3$

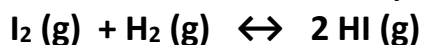
dosadíme hodnoty a vypočítame:

$$K_c = \frac{0,2 \cdot 0,2}{0,3 \cdot 0,3} = \frac{0,2^2}{0,3^2} = \frac{0,04}{0,09} = 0,44$$

**Odpoveď:** Rovnovážna konštanta danej reakcie  $K_c = 0,44$ .

Príklad 5:

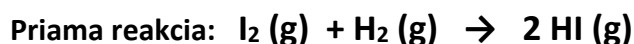
Rovnovážna konštanta reakcie jódu s vodíkom za vzniku jodovodíka:



má pri teplote 450°C hodnotu  $K_c = 50$ .

Akú hodnotu má rovnovážna konštanta spätnej reakcie?

**Riešenie:**



Vzťah pre  $K_c$  priamej reakcie (1):

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = 50$$

Spätná reakcia:  $2 \text{HI} (\text{g}) \rightarrow \text{I}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g})$

Vzťah pre  $K_c$  spätnej reakcie (2):

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

matematicky sa dá vzťah  $K_c$  priamej r. (1) upraviť na vzťah (2)  $K_c$  spätnej r. – prevrátením:

$$\begin{aligned} \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} &= 50 && / \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] \\ [\text{HI}]^2 &= 50 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] && / : [\text{HI}]^2 \\ 1 &= 50 \cdot \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} && / : 50 \\ \frac{1}{50} &= \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = K_{c \text{ spät. r.}} \\ K_{c \text{ sp}} &= 0,02 \end{aligned}$$

**Odpoveď:** Rovnovážna konštanta spätnej reakcie má hodnotu  $K_{c \text{ sp}} = 0,02$