

### Le Châtelierov-Braunov princíp pohyblivej rovnováhy (!!!)

Tento princíp umožňuje kvalitatívne určiť, ktorým smerom sa posunie rovnováha chemickej reakcie, ak ju zásahom z okolia ovplyvníme (napr. zmenou teploty, tlaku, koncentrácie reaktantov, alebo produktov). Princíp sa uvádza v rôznych formuláciách, ale jeho podstata je vždy rovnaká:

**Porušenie rovnováhy vonkajším zásahom vyvoláva zmeny, ktoré rušia účinok tohto zásahu.**

### ★ Vplyv teploty na zloženie plynnej reakčnej zmesi

Zo zákonov termodynamiky vyplýva, že pre hodnotu reakčnej zmeny Gibbsovej energie platí

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\theta + RT \ln Q$$

V rovnováhe sa  $\Delta_r G = 0$  a reakčný kvocient  $Q$  nazývame rovnovážnou konštantou a označujeme ho  $K$ , teda

$$0 = \Delta_r G^\theta + RT \ln K \Leftrightarrow \Delta_r G^\theta = -RT \ln K$$

Súčasne však možno reakčnú zmenu štandardnej Gibbsovej energie  $\Delta_r G^\theta$  vyjadriť

$$\Delta_r G^\theta = \Delta_r H^\theta - T \Delta_r S^\theta$$

teda môžeme napísať

$$\Delta_r H^\theta - T \Delta_r S^\theta = -RT \ln K \Leftrightarrow \ln K = -\frac{\Delta_r H^\theta}{RT} + \frac{\Delta_r S^\theta}{R}$$

Ak za predpokladu, že hodnoty  $\Delta_r H^\theta$  a  $\Delta_r S^\theta$  nezávisia od teploty, obidve strany zderivujeme podľa  $T$ , dostaneme

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\theta}{R} \frac{d}{dT} \left( -\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta_r S^\theta}{R} \frac{d}{dT} (1)$$

z čoho po vykonaní derivácie získame dôležitú **van't Hoffovu rovnicu** v diferenciálnom tvare

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\theta}{RT^2}$$

Vynásobením obidvoch strán rovnice  $dT$  dostaneme

$$d \ln K = \frac{\Delta_r H^\theta}{R} \frac{1}{T^2} dT$$

Integráciou pre daný rozsah teplôt získame

$$\int_{\ln K_1}^{\ln K_2} d \ln K = \frac{\Delta_r H^\theta}{R} \int_{T_1}^{T_2} T^{-2} dT$$

z čoho po úprave získame (integrálny) vzťah vhodnejší pre praktický výpočet

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta_r H^\theta}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad [p = \text{const}]$$

**Van't Hoffova rovnica popisuje, ako sa s teplotou mení rovnovážna konštantka. Umožňuje vypočítať hodnotu  $K_2$  pri teplote  $T_2$ , ak poznáme hodnotu  $K_1$  pri teplote  $T_1$ .**

Ak je napr. reakcia exotermická ( $\Delta_r H^0 < 0$ ) a my sústavu v rovnováhe zohrejeme, musí sa rovnováha zmeniť tak, aby sa nami zvýšená teplota opäť znížila. Musí sa teda posunúť v smere endotermickej reakcie, tj. opačne ako uvažovaná exotermická reakcia. Časť získaných produktov sa preto začne rozkladať späť na reaktanty, až kým sa reakčný kvocient nebude rovnať hodnote „novej“ rovnovážnej konštanty pri „novej“ teplote. Tento záver dá odvodiť aj zo získaného integrálneho tvaru van't Hoffovej rovnice

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad [p = \text{const}]$$

Ak je teda  $\Delta_r H^0$  záporné a my sústavu zohrejeme ( $T_2 > T_1$ ) potom člen v zátvorke bude záporný a teda celá pravá strana bude záporná (súčin troch záporných čísel je vždy záporný). To ale znamená, že záporná musí byť aj ľavá strana a tá je záporná iba vtedy, keď je argument logaritmu, tj. podiel rovnovážnych konštánt, menší ako 1. Ak je však  $K_2 / K_1 < 1$  potom je  $K_2 < K_1$  a to znamená, že v „novom“ stave „2“ je menej produktov a viac reaktantov, čo zodpovedá záveru odvodenému podľa princípu pohyblivej rovnováhy:

**Zvýšenie teploty reakčnej zmesi posunie rovnováhu v smere endotermickej reakcie.  
Zníženie teploty reakčnej zmesi posunie rovnováhu v smere exotermickej reakcie.**

### ★ Vplyv tlaku na zloženie plynnej reakčnej zmesi

Podobnou úvahou možno odvodiť aj vzťah pre závislosť „rovnovážnej“ konštanty  $K_x$  od tlaku plynnej zmesi.

$$K_p = \prod_i (p_{ri})^{v_i} = \prod_i \left( \frac{p_i}{p^0} \right)^{v_i} = \prod_i \left( \frac{x_i p}{p^0} \right)^{v_i} = \prod_i x_i^{v_i} \prod_i \left( \frac{p}{p^0} \right)^{v_i} = K_x \prod_i \left( \frac{p}{p^0} \right)^{v_i}$$

Pretože pri konštantnej teplote  $K_p$  nezávisí od tlaku, musí platiť, že  $K_{p1} = K_{p2}$ , tj.

$$K_{x1} \prod_i \left( \frac{p_1}{p^0} \right)^{v_i} = K_{x2} \prod_i \left( \frac{p_2}{p^0} \right)^{v_i} \quad \text{alebo} \quad \frac{K_{x2}}{K_{x1}} = \prod_i \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{v_i} = \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\sum v_i} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{-\sum v_i} \quad [T = \text{const}]$$

kde  $\sum v_i$  je súčet stechiometrických koeficientov všetkých plynných reaktantov a produktov.

Ak napr. vzniká viac mólov plynných produktov ako je počet mólov plynných reaktantov, potom  $\sum v_i > 0$ . To je napr. prípad reakcie  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2 \text{NO}_2(\text{g})$ , kde  $\sum v_i = \nu(\text{N}_2\text{O}_4) + \nu(\text{NO}_2) = (-1) + (2) = 1 > 0$ . Podľa uvedeného vzťahu pre takúto reakciu zvýšenie tlaku ( $p_2 > p_1$ ) povedie k posunu rovnováhy v smere reaktantov ( $K_{x2} < K_{x1}$ ), tj. k vzniku ďalšieho podielu diméru  $\text{N}_2\text{O}_4$  z  $\text{NO}_2$ . V súlade s princípom pohyblivej rovnováhy možno všeobecne zhrnúť:

**Zvýšenie tlaku plynnej reakčnej zmesi posunie rovnováhu v smere zníženia množstva plynných zložiek.  
Zníženie tlaku plynnej reakčnej zmesi posunie rovnováhu v smere zvýšenia množstva plynných zložiek.**

### Precvičte si

- Rozklad plynného diméru  $\text{N}_2\text{O}_4$  na plynný monomér  $\text{NO}_2$  je endotermický dej.  $\text{N}_2\text{O}_4$  je bezfarebný, zatiaľ čo  $\text{NO}_2$  je hnedočervený. Ak rovnovážnu zmes oboch plynov ochladíme, zafarbí sa viac, alebo vybledne? Ako by to bolo, keby sme v aparátúre znížili tlak?
- V uzavretom valci s pohyblivým piestom je rovnovážna zmes monoméru  $\text{NO}_2$  a diméru  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Ako sa zmení rovnováha disociácie, ak piest pomaly o kúsok povytiahneme?
- ★★ Odvodte vzťah medzi polohou piestu a stupňom disociácie diméru  $\text{N}_2\text{O}_4$  pri konštantnej teplote.
- Prečo je pri priemyselnej výrobe amoniaku potrebný vysoký tlak plynnej reakčnej zmesi?
- Dokážte, že na rovnovážne zloženie reakčnej zmesi  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2 \text{HCl}(\text{g})$  nevláda zmena tlaku.
- ★ Keď zatrasíme fľašou minerálky, vypudíme oxid uhličitý. Minerálka sa tým ochladí, alebo zohreje?