

# Podstawy Obliczeń Chemicznych

**Autor rozdziału: Jarosław Chojnacki**

## **Rozdział 6. Równowaga chemiczna**

6.1. Reakcje homogeniczne, zachodzące w jednej fazie

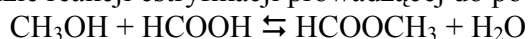
6.2. Obliczanie liczby moli i stężeń reagentów z uwzględnieniem przebiegu reakcji chemicznej

6.3. Reakcje zachodzące w układach heterofazowych

Reakcje chemiczne mogą zachodzić aż do całkowitego zużycia substratów albo dochodzić do stanu, w którym substraty współistnieją z produktami. Przykładowo – reakcje spalania materiałów wybuchowych lub reakcje denaturacji białek zachodzą nieodwracalnie i nie mamy możliwości ponownego odzyskania substratów. Jeżeli jednak istnieje możliwość transformacji substratów w produkty i odwrotnie - produktów w substraty, to nawet po dłuższym czasie prowadzenia reakcji układ może zawierać znaczne stężenie substratów. Stan taki często wynika z ustalenia się tzw. stanu równowagi. Stopień przereagowania substratów nie jest wówczas całkowity, ale zatrzymuje się na pewnej wartości w miejscu określonym przez tzw. stałą równowagi. Przykładami takich reakcji mogą być reakcje alkoholi z kwasami prowadzące do otrzymania estrów i wody. Reakcja taka może być również prowadzona w kierunku odwrotnym, tzn. z estru i wody możemy otrzymać alkohol i kwas. Omówimy po kolei równowagi zachodzące w układach jednorodnych (homogenicznych, w jednej fazie) oraz w układach niejednorodnych (czyli heterofazowych), a w szczególności równowagi w układach dwufazowych typu ciecz – ciało stałe.

### **6.1. Reakcje homogeniczne, zachodzące w jednej fazie**

Zacniemy od przypadku, w którym wszystkie substancje znajdują się w jednej fazie. Na przykład wszystkie są gazami lub wszystkie tworzą jednorodną fazę ciekłą. Ważne jest, aby zrozumieć, że w stanie równowagi stężenia substancji nie zmieniają się w czasie, gdyż szybkość powstawania produktów jest równa szybkości ich zużywania w procesie przeciwnym. Innymi słowy, osiągnięcie stanu równowagi nie oznacza, że ustały wszelkie reakcje chemiczne. Prześledźmy to na przykładzie reakcji estryfikacji prowadzącej do powstania mrówczanu metylu.



Założmy, że początkowo zmieszano ze sobą tylko kwas mrówkowy i metanol. Na podstawie ogólnej teorii kinetyki chemicznej możemy założyć, że szybkość powstawania

mrówczanu metylu i wody (szybkość estryfikacji  $v_e$ ) będzie proporcjonalna do iloczynu stężeń molowych substratów – alkoholu i kwasu:

$$v_e = k_e[\text{CH}_3\text{OH}][\text{HCOOH}]$$

Współczynnik  $k_e$  nazywany jest stałą szybkości reakcji. Z kolei szybkość reakcji odwrotnej – reakcji hydrolizy estru wodą – będzie zależeć od stężeń mrówczanu metylu i wody. Szybkość jej oznaczymy przez  $v_h$ .

$$v_h = k_h[\text{HCOOCH}_3][\text{H}_2\text{O}]$$

Na początku prędkość reakcji  $v_e$  ma dużą wartość, bo stężenia substratów są duże, a prędkość reakcji hydrolizy jest mała  $v_h$ , bo stężenia produktów we wczesnych etapach reakcji są bliskie zeru. Z czasem osiągany jest stan, w którym w jednostce czasu powstaje dokładnie tyle samo moli estru, ile rozkłada się do alkoholu i kwasu. Wówczas stężenia przestają się już zmieniać w czasie. Mówimy, że osiągnięty został stan równowagi dynamicznej. Z warunku na jednakową prędkość reakcji w obie strony ( $v_e = v_h$ ) wynika wzór na warunek równowagi dla tego przypadku (w życiu codziennym z podobną sytuacją możemy się spotkać, np. w demografii - populacja mieszkańców w danym kraju nie zmienia się, kiedy liczba narodzin w miesiącu równa się liczbie zgonów w tym samym czasie):

$$k_e[\text{CH}_3\text{OH}][\text{HCOOH}] = k_h[\text{HCOOCH}_3][\text{H}_2\text{O}]$$

czyli:

$$\frac{k_e}{k_h} = \frac{[\text{HCOOCH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{OH}] \cdot [\text{HCOOH}]}$$

Iloraz stałych szybkości  $k_e/k_h$  oznaczamy dużą literą **K** i nazywamy stężeniową stałą równowagi.

$$K_c = \frac{[\text{HCOOCH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{OH}] \cdot [\text{HCOOH}]}$$

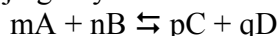
Wartość stałej równowagi dla danej reakcji obliczonej wg powyższego wzoru jest zależna jedynie od temperatury (a dla gazów również od ciśnienia i objętości). Zależność stałej równowagi od temperatury wynika z wpływu temperatury na stałe szybkości reakcji  $k_e$  i  $k_h$  (jakościowo wpływ temperatury na szybkość reakcji chemicznych opisuje reguła vant Hoffa, a ilościowo równanie Arrheniusa).

Obecnie będą nas interesować tylko zagadnienia rachunkowe poświęcone obliczaniu stężeń w stanie równowagi na podstawie stałej równowagi i znajomości stężeń początkowych lub wyznaczaniu stałych równowagi z danych pomiarowych. Uogólnieniem podanego powyżej wzoru na stałą równowagi jest **prawo działania mas**, które sformułowali Guldberg i Waage w latach 1864 - 1879). Prawo to brzmi następująco:

***W danej temperaturze w stanie równowagi iloczyn ułamków molowych produktów reakcji podniesionych do odpowiednich potęg podzielony przez iloczyn ułamków molowych substratów podniesionych do odpowiednich potęg ma wartość stałą.***

Wykładnikami potęgowymi w prawie działania mas są współczynniki występujące w zbilansowanym równaniu reakcji chemicznej.

Dla reakcji między A i B danej ogólnym równaniem:



wyrażenie na stałą równowagi  $K_x$  będzie miało postać:

$$K_x = \frac{(x_C)^p \cdot (x_D)^q}{(x_A)^m \cdot (x_B)^n} \quad 6.1$$

Stała równowagi zdefiniowana poprzez **ułamki molowe** dobrze opisuje układy będące w **stałej temperaturze** oraz przy **stałym całkowitym ciśnieniu gazów** (jeśli faza gazowa nie jest obecna, to ciśnienie nie ma dużego wpływu na wartość stałej).

Wartość stałą powinna mieć również liczba uzyskana przez zastąpienie w powyższym wzorze ułamków molowych stężeniami molowymi, ponieważ dla niezbyt stężonych roztworów ułamek molowy jest w dobrym przybliżeniu proporcjonalny do stężenia molowego. Otrzymujemy wówczas wyrażenie na stałą stężeniową (nawiasy kwadratowe oznaczają równowagowe stężenia molowe reagentów):

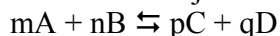
$$K_c = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} \quad 6.2$$

Należy podkreślić, że **stała stężeniowa** obowiązuje tylko dla układów spełniających warunek **stałości temperatury, ciśnienia i objętości układu**. Jest ona najczęściej stosowana do opisu równowag zachodzących w rozcieńczonych roztworach wodnych (niestety w wielu zbiorach zadań stałą stężeniową bez stosownych wyjaśnień stosuje się również do roztworów stężonych, na szczęście dotyczy to głównie reakcji, w których suma moli reagentów jest stała (np. reakcji estryfikacji), co przy nieznacznej zmianie gęstości, a tym samym i objętości mieszaniny reakcyjnej powoduje, że stężenia molowe dla takiej mieszaniny są dość dobrym przybliżeniem ułamków molowych, a tak otrzymana stała stężeniowa  $K_c$  jest faktycznie bardzo dobrym przybliżeniem stałej równowagi  $K_x$  opartej o ułamki molowe.

Przez podstawienie ciśnień cząstkowych  $p_x$  w miejsce stężeń do wzoru 6.2, uzyskujemy ciśnieniową stałą równowagi  $K_p$ , która zależy tylko od temperatury i rodzaju układu:

$$K_p = \frac{(p_C)^p \cdot (p_D)^q}{(p_A)^m \cdot (p_B)^n} \quad 6.3$$

Reakcje przebiegające w fazie gazowej można opisywać stałymi ciśnieniowymi lub stężeniowymi, których wartości zazwyczaj się różnią. Często więc zachodzi potrzeba wzajemnego przeliczenia tych stałych. Wykonuje się to w oparciu o stechiometrię zbilansowanej reakcji chemicznej oraz o równanie stanu gazu doskonałego. Ze stechiometrii reakcji wyznacza się różnicę liczby moli produktów i substratów reakcji  $\Delta n$ . Dla reakcji definiującej równowagę:



różnica liczby moli produktów i substratów reakcji  $\Delta n$  (liczba moli produktów reakcji minus liczba moli substratów) wynosi:

$$\Delta n = (p + q) - (m + n)$$

Następnie w wyrażeniu na stałą ciśnieniową podstawia się:

$$p_i = n_i RT/V = (n_i/V)RT = c_i RT$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{n_C}{V}\right)^p \cdot \left(\frac{n_D}{V}\right)^q}{\left(\frac{n_A}{V}\right)^m \cdot \left(\frac{n_B}{V}\right)^n} \cdot \frac{(RT)^p \cdot (RT)^q}{(RT)^m \cdot (RT)^n} = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} \cdot (RT)^{\Delta n} = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

Otrzymuje się w ten sposób wzór 6.4 pozwalający na wzajemne przeliczanie stałych stężeniowych i ciśnieniowych:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \quad 6.4$$

Dla reakcji, w których sumy moli reagentów są stałe (a więc liczby moli substratów są równe liczbie moli produktów, czyli  $\Delta n = 0$ ) - **ułamkowe, stężeniowe i ciśnieniowe stałe równowagi są sobie równe** (w przybliżeniu pomijającym aktywności bądź lotności reagentów).

**Ponadto w tych przypadkach do obliczenia stałej równowagi zamiast ułamków molowych, ciśnień cząstkowych lub stężeń, można użyć liczby moli reagentów w stanie równowagi.**

Czasami pojawia się potrzeba jakościowego określenia, w jakim kierunku będzie zachodzić reakcja przy znanych początkowych „ilościach” wszystkich reagentów występujących w reakcji (wyrażonych przez mole, stężenia, ciśnienia cząstkowe bądź ułamki molowe) lub po zaburzeniu stanu równowagi w układzie przez dodanie (lub usunięcie) jednego lub więcej reagentów. Najczęściej stosowaną w tym celu metodą jest obliczenie tzw. **ilorazu reakcyjnego Q**, analogicznego do wyrażenia na stałą równowagi, ze wstawionymi liczbami dotyczącymi „ilości” reagentów w danym momencie. Jeśli  $Q > K$  to mamy nadmiar produktów reakcji, czyli reakcja będzie przebiegała w lewo, natomiast jeśli  $Q < K$  to mamy nadmiar substratów, czyli reakcja będzie przebiegała w prawo. *Dodajmy, że przy obliczeniach prowadzonych przy użyciu tzw. postępu reakcji chemicznej (zdefiniowanego w dalszej części opracowania) kierunek zachodzenia reakcji wynika ze znaku wyliczonego postępu reakcji i nie wymaga jakichkolwiek wstępnych założeń.*

### **Przykład 6.1. Określenie kierunku przebiegu reakcji na podstawie porównania ilorazu reakcyjnego ze stałą równowagi reakcji**

W naczyniu o pojemności 2,0 dm<sup>3</sup> umieszczono po 0,020 mola N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> i NO<sub>2</sub>. Czy należy oczekiwać dysocjacji N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> czy asocjacji NO<sub>2</sub>, jeżeli stała K<sub>c</sub> dla reakcji N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(g) ⇌ 2NO<sub>2</sub>(g) wynosi dla tych warunków 4,6?

**Plan.** Należy obliczyć iloraz reakcyjny Q i porównać go z podaną stałą stężeniową równowagi K<sub>c</sub>.

**Rozwiązanie.** Wyrażenie na stałą równowagi K dla reakcji dysocjacji N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> przedstawia się wzorem:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(n_{\text{NO}_2} / V)^2}{(n_{\text{N}_2\text{O}_4} / V)}$$

Stosując analogiczny jednomian obliczamy iloraz reakcyjny Q. Na podstawie danych do zadania i stechiometrii reakcji mamy:

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = [\text{NO}_2] = 0,020 \text{ mol} / 2,0 \text{ dm}^3 = 0,010 \text{ mol/dm}^3$$
$$Q = (0,010)^2 / (0,010) = 0,010$$

Ponieważ  $Q < K$ , dla osiągnięcia równowagi należy zwiększyć licznik (jednocześnie zmniejszyć się mianownik).

**Odpowiedź.** Na podstawie porównania ilorazu reakcyjnego ze stałą stężeniową przewidujemy powstanie produktu reakcji, czyli dysocjację części N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> do NO<sub>2</sub>.

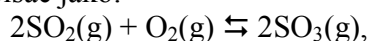
Szereg równań używanych w chemii wymaga logarytmowania stałych równowag (np. równanie Arrheniusa). W związku z tym, z punktu widzenia matematyki wskazane jest, aby stałe równowagi nie posiadały wymiaru jednostek fizycznych (*funkcję logarytmiczną stosuje się wyłącznie do liczb*). Uzyskuje się to poprzez podzielenie stężeń lub ciśnień cząstkowych przez ich wartości standardowe, odpowiednio przez  $c^s = 1 \text{ mol/dm}^3$  lub  $p^s = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$  - wówczas tak zmodyfikowane (znormalizowane) stężenia lub ciśnienia stają się liczbami bezwymiarowymi.

$$K_c = \frac{\left[\frac{C}{c^s}\right]^p \cdot \left[\frac{D}{c^s}\right]^q}{\left[\frac{A}{c^s}\right]^m \cdot \left[\frac{B}{c^s}\right]^n} \quad \text{lub} \quad K_p = \frac{\left(\frac{p_C}{p^s}\right)^p \cdot \left(\frac{p_D}{p^s}\right)^q}{\left(\frac{p_A}{p^s}\right)^m \cdot \left(\frac{p_B}{p^s}\right)^n}$$

**Student, pamiętając o tym, może po sprowadzeniu stężeń lub ciśnień do właściwych wspólnych jednostek, traktować je jako liczby bezwymiarowe i podstawić je do wyrażenia na stałą równowagi, która również będzie wartością bezwymiarową.**

Z punktu widzenia postaci wzoru na stałą równowagi istotne jest podanie, z jakim stanem skupienia danej substancji mamy do czynienia. Informacja ta zawarta jest najczęściej w nawiasie umieszczanym po wzorze chemicznym. Stosuje się skróty: **g**– gaz, **c**– ciecz, **aq**– roztwór wodny, **s**– ciało stałe, lub podaje nazwę fazy stałej, np. **grafit, diament** itp. (często skróty te pisze się kursywą, czasem też stosuje się dla nich indeks dolny). Jest to szczególnie istotne w układach dwufazowych np. ciecz – ciało stałe czy gaz – ciało stałe (i oczywiście wielofazowych).

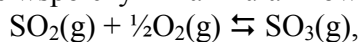
Warto również zwrócić uwagę na to, że wartość stałej równowagi zależy od sposobu, w jaki zostanie zapisane równanie reakcji i jest z tym równaniem nierozdzielnie związana. Reakcję syntezy SO<sub>3</sub> możemy zapisać jako:



wówczas ciśnieniową stałą równowagi wyrazimy wzorem:

$$K_p = \frac{(p_{\text{SO}_3})^2}{(p_{\text{SO}_2})^2 \cdot (p_{\text{O}_2} / p^s)}$$

Reakcję można również zapisać ze współczynnikami ułamkowymi:

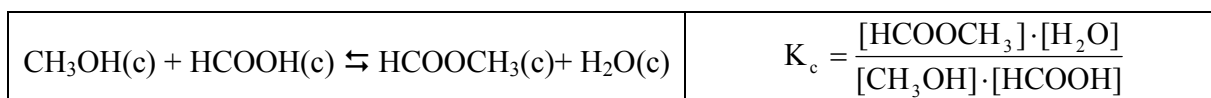


a wówczas wyrażenie na ciśnieniową stałą równowagi przyjmie postać:

$$K'_p = \frac{(p_{\text{SO}_3})}{(p_{\text{SO}_2}) \cdot (p_{\text{O}_2} / p^s)^{1/2}}$$

Widać, że  $K = (K')^2$ , a więc wartości te będą równe tylko w tym wyjątkowym przypadku, gdy stała równowagi **K** wynosi dokładnie jeden. Zawsze więc, gdy podajemy wartość stałej równowagi, trzeba jednoznacznie zdefiniować zapis reakcji. W poniższej tabeli przedstawiono kilka dodatkowych przykładów reakcji równowagowych i odpowiadających im wyrażen na stałą równowagi (do wyrażen wstawiamy znormalizowane wartości liczbowe stężeń lub ciśnień cząstkowych).

Reakcja	Wyrażenie
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$	$K_p = \frac{[p_{\text{HI}}]^2}{[p_{\text{H}_2}] \cdot [p_{\text{I}_2}]}$
$3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$	$K_x = \frac{[x_{\text{NH}_3}]^2}{[x_{\text{H}_2}]^3 \cdot [x_{\text{N}_2}]}$
$2\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq})$	$K_c = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2 \cdot [\text{Ag}^+]}$
$2\text{NaHCO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{c})$	$K_p = p_{\text{CO}_2}$



Bardziej zwięzły zapis wzoru na stałą równowagi otrzymuje się sprowadzając równanie reakcji do tzw. postaci standardowej. Polega to na przeniesieniu wszystkich reagentów z lewej strony na prawą stronę równania reakcji. Zapis standardowy upraszcza i systematyzuje obliczenia stechiometryczne, prowadzone przy wykorzystaniu postępu reakcji. Standardowemu zapisowi równania odpowiada odpowiedni zapis stałej równowagi chemicznej. W takim wyrażeniu wykładniki potęg są dodatnie dla produktów a ujemne dla substratów reakcji. Nazywamy je współczynnikami stechiometrycznymi i oznaczamy jako  $v_i$ . Wówczas wyrażenie na stałą równowagi jest po prostu iloczynem stężeń wszystkich reagentów podniesionych do potęg, będących współczynnikami stechiometrycznymi tak zapisanej reakcji chemicznej. Wyrażenie standardowe na stałą równowagi chemicznej przybiera ogólną postać typu:

$$K = [\text{X}_1]^{v_1} \cdot [\text{X}_2]^{v_2} \cdot [\text{X}_3]^{v_3} \dots$$

gdzie nawiasy kwadratowe oznaczają w przypadku stałej stężeniowej stężenie molowe składnika  $\text{X}_i$  (formalnie w wyrażeniu na stałą równowagi musi występować mianownik utworzony z prawej strony równania reakcji, w takim przypadku jest to zero podniesione do potęgi zerowej – z definicji wynoszące 1).

Dodajmy jeszcze, że zmiana liczby moli  $\Delta n$ , ważna przy przeliczaniu stałych stężeniowych na ciśnieniowe, jest dla zapisu standardowego po prostu sumą współczynników potęg:  $\Delta n = \sum v_i$ .

Poniżej w zapisie standardowym przedstawiono reakcje z poprzedniej tabeli wraz z odpowiadającym im zapisem stałych równowagi (matematycznie oba zapisy w obu tabelach są całkowicie równoważne):

Reakcja	Wyrażenie
$0 = 2\text{HI}(\text{g}) - \text{H}_2(\text{g}) - \text{I}_2(\text{s})$	$K_p = [\text{p}_{\text{HI}}]^2 \cdot [\text{p}_{\text{H}_2}]^{-1}$
$0 = 2\text{NH}_3(\text{g}) - 3\text{H}_2(\text{g}) - \text{N}_2(\text{g})$	$K_x = [\text{x}_{\text{NH}_3}]^2 \cdot [\text{x}_{\text{H}_2}]^{-3} \cdot [\text{x}_{\text{N}_2}]^{-1}$
$0 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq}) - 2\text{NH}_3(\text{aq}) - \text{Ag}^+(\text{aq})$	$K_c = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot [\text{NH}_3]^{-2} \cdot [\text{Ag}^+]^{-1}$
$0 = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) - \text{CaCO}_3(\text{s})$	$K_p = \text{p}_{\text{CO}_2}$
$0 = \text{HCOOCH}_3(\text{c}) + \text{H}_2\text{O}(\text{c}) - \text{CH}_3\text{OH}(\text{c}) - \text{HCOOH}(\text{c})$	$K_c = [\text{HCOOCH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]^{-1} \cdot [\text{HCOOH}]^{-1}$

## 6.2. Obliczanie liczby moli i stężeń reagentów z uwzględnieniem przebiegu reakcji chemicznej

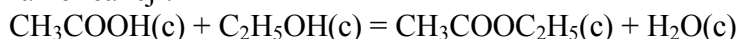
Obliczenie stechiometrycznej ilości produktów w przypadku, gdy użyto dokładnie ilości wynikających z równania reakcji na ogół nie powoduje kłopotów. Zwłaszcza, gdy można założyć, że reakcja jest nieodwracalna i zachodzi aż do wyczerpania substratów (lub jednego z nich). Jednak w przypadku reakcji równowagowych należy sobie zdawać sprawę, że zmiany ilości reagentów nie zachodzą aż do wyczerpania substratów, a ich wzajemne stosunki ilościowe, wyrażone przez stężenia molowe, ciśnienia cząstkowe lub ułamki molowe, określa prawo działania mas.

### Przykład 6.2. Obliczanie ilości reagentów na podstawie znanych ilości substratów i wartości stałej równowagi.

Zmieszano 5,0 moli etanolu z 8,0 mola kwasu octowego. Jakie będą liczby moli poszczególnych reagentów w stanie równowagi jeżeli stała stężeniowa reakcji estryfikacji  $K_C=4,0$ ?

**Plan.** Napiszmy zbilansowane równanie reakcji, a następnie obliczmy stechiometrię reakcji biorąc ilość powstałego estru  $x$  jako niewiadomą, wstawiamy liczby moli do wzoru na stałą i rozwiązujemy powstałe równanie z jedną niewiadomą.

**Rozwiązanie.** Równanie reakcji:



Bilans moli – zakładamy, że powstanie  $x$  moli produktu:

Równanie	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{H}_2\text{O}$
Początkowa liczba moli $n^0$	8	5	0	0
Liczba moli po reakcji	$8-x$	$5-x$	$x$	$x$

Następnie wykorzystujemy definicyjny wzór na stałą równowagi:

$$K_C = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{8-x}{V} \cdot \frac{5-x}{V}} = \frac{x^2}{(8-x) \cdot (5-x)}$$

Dodajmy, że objętość układu upraszcza się zawsze, gdy liczba moli produktów równa się liczbie moli substratów, czyli  $\Delta n=0$ .

Po wstawieniu  $K=4,0$  i rozwiązaniu równania kwadratowego (metodą z delta) otrzymujemy  $x=4,0$ .

W stanie równowagi będzie więc po 4 mole octanu etylu i wody. Ilości kwasu octowego i etanolu obliczamy z bilansu:

$$(8,0-x) = 4,0 \text{ mola } \text{CH}_3\text{COOH} \text{ i } (5,0-x) = 1,0 \text{ mola etanolu.}$$

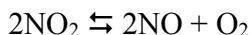
### Przykład 6.3. Obliczenia z bardziej złożonym równaniem reakcji.

Podczas ogrzewania  $\text{NO}_2$  w zamkniętym naczyniu w wyniku reakcji ilość  $\text{NO}_2$  zmniejszyła się z

1,50 do 0,30 mola. Obliczyć ilości moli reagentów w stanie równowagi, jeżeli reakcja zachodzi wg równania:  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$

**Plan.** W zadaniu mamy podaną zmianę ilości moli substratu, a więc możemy na tej podstawie obliczyć liczbę moli pozostałych reagentów w stanie równowagi.

**Rozwiązanie.** Z równania reakcji:



widać, że powstała liczba moli NO jest taka sama jak liczba moli przereagowanego  $\text{NO}_2$ , którą oznaczymy sobie jako  $x$ . Można ją łatwo wyliczyć z danych do zadania:

$$n(\text{NO}) = \Delta n(\text{NO}_2) = 1,50 - 0,30 = 1,20 \text{ mola.}$$

Równanie		$2\text{NO}_2$	=	$2\text{NO}$	$\text{O}_2$
Początkowa liczba moli $n^0$		<b>1,50</b>		<b>0</b>	<b>0</b>
Liczba moli po reakcji		$1,50-x$		$x$	$1/2x$
		<b>0,30</b>		<b>1,20</b>	<b>0,60</b>

Liczba moli powstałego tlenu jest dwa razy mniejsza, co wynika z wartości współczynników w równaniu. Mamy więc:  $n(\text{O}_2)=0,60$  mola.

Oczywiście zamiast niewiadomej  $x$  można było użyć zmiennej  $y$  określającej ilość powstałego tlenu. Wówczas tabelka wyglądałaby o tyle prościej, że współczynniki przy zmiennej byłyby identyczne ze współczynnikami w równaniu reakcji:

Równanie		$2\text{NO}_2$	=	$2\text{NO}$	$\text{O}_2$
Początkowa liczba moli $n^0$		<b>1,50</b>		<b>0</b>	<b>0</b>
Liczba moli po reakcji		$1,50-2y$		$2y$	$y$
		<b>0,30</b>		<b>1,20</b>	<b>0,6</b>

Przykłady te pokazują schemat postępowania, który można ujednoczyć przez definicję niewiadomej jako tzw. postęp reakcji chemicznej.

Wprowadzimy teraz bardziej formalnie definicję postępu reakcji chemicznej. Pojęcie to zostało po raz pierwszy wprowadzone przez E. Jouguet'a w 1917 roku i rozpropagowane przez Th. de Donder'a w latach 20-tych XX wieku. Od 1979 roku IUPAC zaleca używanie tego pojęcia w nauczaniu chemii. **Postęp reakcji** chemicznej  $x$  jest równy stosunkowi zmiany (przyrostu lub ubytku) liczby moli danego reagenta  $n_i$  do jego współczynnika stechiometrycznego  $v_i$  w zbilansowanym równaniu reakcji przedstawionej zapisem standardowym.

$$x = \Delta n_i / v_i \quad 6.5$$

Formalnie jednostką postępu reakcji jest **mol reakcji**. Dla procesu, w którym **przybywa substratów**, a **zmniejsza się ilość produktów**, postęp reakcji ma **znak ujemny**. Jeżeli przy produkcji w równaniu reakcji znajduje się **współczynnik jednostkowy** to postęp reakcji jest po prostu **liczbą moli tego związku**, która powstała w wyniku danej reakcji. Gdy w równaniu przy pewnym produkcie mamy inny od jedności współczynnik to postęp **wynoszący jeden** oznacza **powstanie takiej liczby moli** tego produktu, jaką określa ten współczynnik stechiometryczny.

Liczba moli  $n_i$  dowolnego reagenta  $i$  po zajściu reakcji w stopniu określonym postępem  $x$  jest określona prostym wzorem:

$$n_i = n_i^0 + x \cdot v_i \quad 6.6$$



gdzie  $n_i^0$  jest początkową liczbą moli  $i$ -tego reagenta.

Matematycznie przez reakcję w tym przypadku rozumiemy wektor zawierający wszystkie stechiometryczne współczynniki reakcji chemicznej zapisanej standardowo (czyli z substratami przeniesionymi na prawą stronę równania). Równania te można traktować jako jedno równanie wektorowe:  $\vec{n} = \vec{n}^0 + x \cdot \vec{v}$ , gdzie każdy reagent stanowi jedną „współrzedną” wektora  $\vec{n}^0$ , a współczynniki stechiometryczne zostały zebrane w wektor  $\vec{v}$ .

(Mamy tutaj do czynienia z dwoma działaniami z rachunku wektorowego, w którym wektor określono przez współrzędne wektora, - mnożenie wektora przez stałą oraz dodawanie wektorów. Mnożenie wektora przez stałą daje nowy wektor o takiej samej liczbie współrzędnych i polega na pomnożeniu wszystkich współrzędnych wektora przez tę stałą, a dodawanie dwóch wektorów polega na dodaniu do siebie współrzędnych znajdujących się na tych samych miejscach w obu wektorach. Ponadto dodawanie wektorów oraz mnożenie przez stałą jest przemienne, *tzn.*:

$$\vec{a} + \vec{b} = \vec{b} + \vec{a}$$

oraz

$$x\vec{a} = \vec{a}x.$$

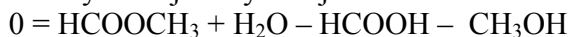
gdzie  $\vec{a}$  i  $\vec{b}$  są wektorami, a  $x$  stałą..

#### Przykład 6.4. Obliczanie postępu reakcji na podstawie definicji

Określ postęp reakcji estryfikacji kwasu mrówkowego metanolem, jeśli: a) w reakcji powstało 0,100 mola mrówczanu metylu; b) w reakcji ubyło 0,200 mola mrówczanu metylu.

**Plan.** Korzystamy z definicji postępu reakcji określonego wzorem 6.5.

**Rozwiązanie.** Zapis standardowy reakcji estryfikacji:



a) Jeżeli w reakcji kwasu mrówkowego z metanolem powstało 0,100 mola mrówczanu metylu a współczynnik przy mrówczanie metylu jest 1 (ubyło jednocześnie po tyle samo moli kwasu i metanolu) to postęp reakcji wynosi:

$$x = n_i/v_i = 0,100/1 = 0,100 \text{ mola}$$

b) Jeżeli w reakcji kwasu mrówkowego z metanolem ubyło 0,200 mola mrówczanu metylu (przybyło jednocześnie po tyle samo moli kwasu i metanolu) to postęp reakcji wynosi:

$$x = n_i/v_i = -0,200/1 = -0,200 \text{ mola}$$

**Odpowiedź.** Postęp reakcji estryfikacji wynosi: a) 0,100 mola; b) -0,200 mola

#### Przykład 6.5. Obliczanie postępu reakcji oraz ilości reagentów na podstawie standardowego zapisu równania reakcji

Oblicz postęp reakcji oraz liczbę moli wszystkich reagentów na podstawie reakcji syntezy amoniaku opisanej równaniem standardowym:  $0 = 2\text{NH}_3 - 3\text{H}_2 - \text{N}_2$  oraz zawartość wszystkich reagentów w mieszaninie poreakcyjnej, jeżeli dla trzech oddzielnych eksperymentów w mieszaninie po reakcji stwierdzono obecność: a) 1,50 mola  $\text{NH}_3$ ; b) 0,700 mola  $\text{NH}_3$  oraz c) 2,00 moli  $\text{H}_2$ , a mieszanina początkowa zawierała po 1,00 molu wszystkich gazów:  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  oraz  $\text{NH}_3$ .

**Plan.** Wielokrotnie wyznaczamy postępy reakcji stosując wzór 6.5, a następnie korzystając z wyznaczonego postępu oraz stechiometrii reakcji wyliczamy zawartości pozostałych składników mieszaniny reakcyjnej stosując wzór 6.6.

**Rozwiązanie.**

a) z bilansu amoniaku  $\text{NH}_3$  mamy:  $1,50 = 1,00 + x \cdot 2 \rightarrow x = 0,250$

b) analogicznie:  $0,700 = 1 + x \cdot 2 \rightarrow x = -0,150$

c) z bilansu wodoru  $\text{H}_2$  mamy:  $2,00 = 1,00 - x \cdot 3 \rightarrow x = -0,333$

Widać, że reakcja zachodzi na prawo w przypadku a) i na lewo w przypadkach b) oraz c).

Wyznaczenie liczby moli pozostałych reagentów nie stanowi problemu, gdyż mając dany postęp reakcji można obliczyć zawartości pozostałych składników w mieszaninie.

	Start	Wzór	a)	b)	c)
postęp x	0		0,250	-0,150	-0,333
mole $\text{H}_2$	<b>1,00</b>	$1,00 - 3x$	0,250	1,45	<b>2,00</b>
mole $\text{N}_2$	<b>1,00</b>	$1,00 - x$	0,750	1,15	1,33
mole $\text{NH}_3$	<b>1,00</b>	$1,00 + 2x$	<b>1,50</b>	<b>0,700</b>	<b>0,333</b>

*Wythuszczoną czcionką wyróżniono dane podane w treści zadania, pozostałe liczby otrzymano w wyniku obliczeń.*

Popatrzmy na przypadek a) zapisany pionowo w postaci wektorowej,  $\vec{n} = \vec{n}^0 + x \cdot \vec{v}$ :

$$\begin{array}{l} \text{H}_2: \\ \text{N}_2: \\ \text{NH}_3: \end{array} \begin{pmatrix} 1,00 \\ 1,00 \\ 1,00 \end{pmatrix} + 0,250 \cdot \begin{pmatrix} -3 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,250 \\ 0,750 \\ 1,50 \end{pmatrix}$$

Tradycyjnie zapisuje się to bardziej obrazowo poziomo w postaci tabeli, co oczywiście nie zmienia istoty obliczeń:

Równanie	$3\text{H}_2$	$+ \text{N}_2$	$= 2\text{NH}_3$
Start	1,00	1,00	1,00
Zmiana	-3x	-x	+2x
Równowaga (wzór 6.5)	$1,00 - 3x$	$1,00 - x$	$1,00 + 2x$
wynik po wstawieniu $x = 0,250$	0.250	0,750	2,50

**Odpowiedź.** Postępy reakcji i liczby moli reagentów wynoszą odpowiednio:

a)  $x = 0,250$ ,  $n(\text{H}_2) = 0,250$  mola,  $n(\text{N}_2) = 0,750$  mola;

b)  $x = -0,150$ ,  $n(\text{H}_2) = 1,45$  mola,  $n(\text{N}_2) = 1,15$  mola;

c)  $x = -0,333$ ,  $n(\text{N}_2) = 1,33$  mola,  $n(\text{NH}_3) = 0,333$  mola.

**Przykład 6.6. Obliczanie stechiometrii reakcji na podstawie normalnego oraz standardowego zapisu równania reakcji (ponownie Przykład 6.2).**

Podczas ogrzewania  $\text{NO}_2$  w zamkniętym naczyniu w wyniku reakcji ilość  $\text{NO}_2$  zmniejszyła się z

1,50 do 0,30 mola. Obliczyć ilości moli reagentów w stanie równowagi, jeżeli reakcja zachodzi wg równania:  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$

**Plan.** W zadaniu mamy podaną zmianę ilości moli substratu, a więc możemy na tej podstawie wyliczyć postęp reakcji, a następnie obliczyć liczbę moli pozostałych reagentów w stanie równowagi.

**Rozwiązanie – (z wykorzystaniem postępu reakcji).** Przekształcamy reakcję do zapisu standardowego i zestawiamy tabelkę.

Z zapisu równania reakcji  $0 = -2\text{NO}_2 + 2\text{NO} + \text{O}_2$ , wynika tabelka:

Równanie	0=	-2NO <sub>2</sub>	2NO	O <sub>2</sub>
Początkowa liczba moli $n^0$		<b>1,50</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
$n^0 + v_i \cdot x$		1,50-2x	0+2x	0+x
Liczba moli po reakcji		<b>0,30</b>	1,20	0,60

Na podstawie pełnych danych dla jednego reagenta (NO<sub>2</sub>) można wyznaczyć postęp reakcji  $x$  korzystając ze wzoru 6.5.

$$x = (0,30 - 1,50) / (-2) = 0,60$$

Teraz możemy wyznaczyć pozostałe liczby moli:

$$n(\text{NO}) = n^0(\text{NO}) + 2x = 0 + 2 \cdot 0,60 = 1,20$$

$$n(\text{O}_2) = n^0(\text{O}_2) + x = 0 + 0,60 = 0,60$$

**Odpowiedź.** W równowadze mamy więc: 0,30 mola NO<sub>2</sub>, 1,20 mola NO i 0,60 mola O<sub>2</sub>.

### Przykład 6.7. Obliczanie ilości reagentów w stanie równowagi z początkowych ilości reagentów i znanej stałej równowagi.

Zmieszano po 1,0 mola etanolu, kwasu octowego oraz octanu etylu i dodano 90 gramów wody. Oblicz liczbę moli każdego z reagentów po ustaleniu się stanu równowagi, jeżeli stała równowagi reakcji estryfikacji  $K_c = 4,0$

**Plan.** Reakcja przebiega bez zmiany liczby moli reagentów  $\Delta n = 0$ , można więc w wyrażeniu na stałą równowagi stężeniowej użyć moli zamiast stężeń. Stechiometrię reakcji w stanie równowagi obliczymy przez wyznaczenie postępu reakcji w momencie osiągnięcia stanu równowagi.

**Rozwiązanie.** Napiszmy równanie reakcji i wyrażenie na stałą równowagi:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$$

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{n(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}$$

Ilość wody musimy przeliczyć na mole:  $n(\text{H}_2\text{O}) = 90/18 = 5,0$  moli [g/(g/mol) = mol]

Zestawmy w tabelce odpowiednie liczby moli na początku i po zajściu reakcji o postępie  $x$ :

	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	+ CH <sub>3</sub> COOH	$\rightleftharpoons$	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+ H <sub>2</sub> O
start	1,0	1,0		1,0	5,0
równowaga	1,0-x	1,0-x		1,0+x	5,0+x

Oczywiście, znaki przed  $x$  wynikają ze współczynników stechiometrycznych w zapisie standardowym (są ujemne dla substratów).

Teraz wstawiamy te wyrażenia do wyrażenia na stałą równowagi:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{(1,0 + x) \cdot (5,0 + x)}{(1,0 - x) \cdot (1,0 - x)} = 4,0$$

i otrzymujemy równanie kwadratowe względem  $x$  o postaci:

$$3,0 \cdot x^2 - 14,0 \cdot x - 1,0 = 0.$$

Równanie ma dwa pierwiastki: jeden dodatni  $x_1 = 4,737$ , a drugi ujemny  $x_2 = -0,07037$ . Pierwsze z rozwiązań należy odrzucić, bo  $x_1$  większe od jedności oznaczałoby ujemne ilości substratów (etanolu i kwasu octowego) po osiągnięciu stanu równowagi. Należy więc przyjąć rozwiązanie  $x_2$ . Postęp reakcji jest ujemny, co oznacza, że reakcja przebiegła przeciwnie do zapisu normalnego (z prawa na lewo), a więc z wytworzeniem substratów. Obliczenie równowagowych liczb moli poszczególnych reagentów po wyznaczeniu postępu reakcji  $x$  nie stanowi problemu.

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1 - x = 1 - (-0,07037) = 1,07037$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1 - x = 1,07037$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = 1 + x = 1 + (-0,07037) = 0,9296$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 5 + x = 4,9296$$

Otrzymane wyniki powinniśmy zaokrąglić do dwóch cyfr znaczących.

Jak widać dla prawidłowego postawienia problemu od strony matematycznej nie musimy wiedzieć z góry, w którą stronę reakcja zajdzie - w prawo czy w lewo.

Przedstawiając sprawę inaczej, bardziej abstrakcyjnie – postęp reakcji jest to *liczba moli* procesów elementarnych (między pojedynczymi cząsteczkami) przedstawionych równaniem reakcji, które przebiegły z lewej na prawo.

### Przykład 6.8. Obliczenia stechiometrii reakcji z początkowych ilości reagentów w stanie równowagi po zakłóceniu istniejącej równowagi przez dodatek reagenta.

Mieszanka zawierająca 4 mole octanu etylu, 1 mol wody, 1 mol etanolu i 1 mol kwasu octowego znajduje się w stanie równowagi. Do układu dodano 36 gramów wody, wymieszano całość i pozostawiono do przereagowania aż do zaniku zmian stężenia. Oblicz ilości moli poszczególnych substancji w nowym stanie równowagi.

**Plan.** Podobnie jak poprzednio, w wyrażeniu na stałą równowagi stężeniowej możemy użyć liczby moli zamiast stężeń. Wartość stałej równowagi można wyliczyć podstawiając początkowe ilości reagentów. Następnie zestawiamy tabelkę i przez podstawienie nowych ilości moli do wyrażenia na stałą otrzymujemy równanie (kwadratowe) na podstawie którego wyznaczmy postęp reakcji i wszystkie liczby moli.

**Rozwiązanie.** Napiszmy równanie reakcji i wyrażenie na stałą równowagi:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$$

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{n(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}$$

Po wstawieniu ilości reagentów obecnych w pierwotnym stanie równowagi otrzymujemy wartość stałej stężeniowej  $K_c = 4$ . Konstruujemy tabelkę, wstawiając sumaryczną liczbę moli wody w układzie (1 mol + 36g wody czyli dodatkowe 2 mole,  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g/mol}$ ):

0=	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	- CH <sub>3</sub> COOH	+ CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+ H <sub>2</sub> O
start	1,0	1,0	4,0	1,0+2,0
po reakcji	1,0-x	1,0-x	4,0+x	3,0+x

Stężenia po reakcji możemy podstawić do wyrażenia na stałą równowagi:

$$K_C = \frac{(4,0+x)(3,0+x)}{(1,0-x)(1,0-x)} = 4$$

Po wymnożeniu wyrażen w nawiasach i uproszczeniu zapisu otrzymujemy równanie kwadratowe,  $3x^2 - 15x - 8 = 0$ , z którego wyliczamy wartość postępu reakcji  $x$ . Z dwóch pierwiastków równania,  $x_1 = 5,486$  i  $x_2 = -0,486$ , wybieramy tę drugą możliwość, gdyż pierwsza prowadzi do ujemnych stężeń etanolu i kwasu. Jak widać postęp reakcji będzie ujemny, co oznacza że powstaną substraty (reagenty wypisane po lewej stronie). Do wyznaczenia liczby moli w nowym stanie równowagi wykorzystujemy wyrażenia z ostatniego wiersza tabelki wstawiając  $x = -0,486$ .

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1,0 - x = 1,0 - (-0,4861) = 1,486$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,0 - x = 1,486$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = 4,0 + x = 4,0 + (-0,4861) = 3,514$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 3,0 + x = 2,514$$

**Odpowiedź.** W nowym stanie równowagi występować będą: po 1,486 mola etanolu i kwasu octowego, 3,514 mola octanu etylu i 2,514 mola wody.

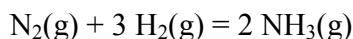
Gdy nie znamy liczby moli reagentów gazowych wystarczające jest zastosowanie Prawa Daltona dla mieszaniny końcowej. Mówi ono, że ciśnienie całkowite jest sumą wszystkich ciśnień cząstkowych poszczególnych składników gazu.

### Przykład 6.9. Obliczanie wartości stałej równowagi na podstawie znajomości równowagowych ciśnień reagentów

Do naczynia wprowadzono gazowy azot i wodór w proporcji stechiometrycznej (1:3). Układ wygrzewano w temperaturze 900K pod stałym ciśnieniem, wynoszącym 30398hPa. Analiza wykazała, że azot N<sub>2</sub> wywiera w stanie równowagi ciśnienie cząstkowe 4053 hPa. Oblicz stałą równowagi K<sub>p</sub>.

**Plan.** Piszemy równanie reakcji definiujące wzór na stałą równowagi i dokonujemy odpowiednich bilansów. Wykorzystamy fakt, że na ciśnienie całkowite składa się suma ciśnień cząstkowych (prawo Daltona). Obliczone ciśnienia cząstkowe wstawimy do wyrażenia na K<sub>p</sub>.

**Rozwiązanie.** Równanie:



bilans ciśnień [hPa] (ciśnienie całkowite może zmieniać się w trakcie procesu, bo  $\Delta n = -2$ ):

	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
równowaga	4053	3·4053=12159	p <sub>całk</sub> -p <sub>N2</sub> -p <sub>H2</sub>

Ponieważ wiemy, że ciśnienie azotu, p<sub>N2</sub>=4053 hPa, jest zawsze trzykrotnie mniejsze od ciśnienia wodoru (na początku jak i po reakcji), mamy hPa p<sub>H2</sub>=3p<sub>N2</sub>= 12159 hPa. Ciśnienie amoniaku wynika z prawa Daltona: p<sub>NH3</sub>= p<sub>całk</sub>-p<sub>N2</sub>-p<sub>H2</sub>= 30397-4053-121159= 14185 hPa.

Wartości te wstawiamy do wzór na stałą równowagi K<sub>p</sub>, pamiętając że p<sup>S</sup>=10<sup>5</sup> Pa = 10<sup>3</sup> hPa:

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{NH_3}}{p^S}\right)^2}{\left(\frac{p_{N_2}}{p^S}\right)\left(\frac{p_{H_2}}{p^S}\right)^3} = \frac{p_{NH_3}^2 (p^S)^2}{p_{N_2} (p_{H_2})^3}$$

**Odpowiedź.** Otrzymujemy wynik  $K_p=0,0276$ .

### Przykład 6.10. Obliczanie stałej równowagi na podstawie stopnia dysocjacji termicznej.

W zbiorniku o objętości  $1 \text{ dm}^3$  i w temperaturze  $740\text{K}$  badano równowagę reakcji



Wprowadzono 2 mole NOCl do pustego zbiornika i po osiągnięciu stanu równowagi stwierdzono, że stopień dysocjacji tego związku wynosi 33%.

**Plan.** Mamy początkowe liczby moli, więc możemy zastosować schemat obliczeń z wykorzystaniem postępu reakcji. Na podstawie stopnia dysocjacji wyznaczmy postęp reakcji i wszystkie stężenia, które podstawimy do wyrażenia na stałą.

**Rozwiązanie.** Konstruujemy tabelkę (wytluszczono dane):

	2NOCl	=	2NO	Cl <sub>2</sub>
start	<b>2,0</b>		<b>0</b>	<b>0</b>
równowaga	2,0-2x		2x	x
	1.34		<b>0.33·2,0=</b> 0.66	0.33

Na podstawie stopnia dysocjacji obliczamy ilość NO: 33% z 2,0 moli a potem x jako połowę tej liczby i w końcu liczbę moli NOCl. Mając liczby moli reagentów w równowadze podstawiamy je do wzoru na stałą (ponieważ objętość wynosi  $1 \text{ dm}^3$ , więc liczby moli są liczbowo równe stężeniom molowym):

$$K_c = \frac{(0,66)^2 \cdot 0,33}{(1,33)^2} = 0,080$$

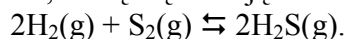
**Odpowiedź.** Stała równowagi reakcji dysocjacji NOCl w podanych warunkach wynosi 0,080.

## 6.3. Reakcje zachodzące w układach heterofazowych

Dla układów, w których w równowadze współistnieje kilka faz, reakcja chemiczna polegająca na przeniesieniu substancji (z fazy do fazy bądź z jednego związku do drugiego) zachodzi tak długo, aż wyrównają się potencjały chemiczne. Z warunku na równość potencjału chemicznego faz wynika, że do wyrażenia na stałą równowagi należy wstawić ułamki molowe (ciśnienia cząstkowe, stężenia) substancji w obrębie fazy, w której ona występuje. Tak więc, w przypadku rozpatrywania reakcji pomiędzy fazą stałą i roztworami wyrażenie na stałą równowagi zawiera jedynie stężenia (ułamki molowe) substancji obecnych w fazie ciekłej (roztworze), a pomijamy ciała stałe. Najprostszym uzasadnieniem tego postępowania jest uwzględnienie faktu, że przykładowo w wyniku rozpuszczania sacharozy nie zmienia się ułamek molowy sacharozy w ciele stałym – wynosi bowiem cały czas jeden. Do opisu tej równowagi wystarczy podanie stężenia tego cukru w roztworze nasyconym (co oczywiście zależy od temperatury). Równowagi dotyczące rozpuszczania i wytrącania osadów będą omawiane

dokładniej w rozdziale 8.2. Podobnie w reakcji współistnienia ze sobą gazów i ciał stałych w wyrażeniu na stałą równowagi pomija się człony dotyczące fazy stałej. Tak więc niektóre reakcje równowagi rozkładu ciał stałych daje się opisać za pomocą stałych ciśnieniowych z pominięciem substancji stałych, podając równowagową prężność gazów powstających w danej reakcji w określonej temperaturze. W ten sposób opisuje się często np. reakcje rozkładu węglanów metali do tlenku metalu i ditlenku węgla ( $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ) lub reakcje utraty wody przez uwodnione sole ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 1,5\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ). Wówczas podaje się równowagową prężność  $\text{CO}_2$  w danej temperaturze w przypadku rozkładu węglanu lub prężność pary wodnej dla danej temperatury dla reakcji odwodnienia hydratu. Bardzo istotne staje się podawanie stanu skupienia lub rodzaju fazy stałej dla wszystkich reagentów. Dla uproszczenia zapisu stałych założymy, że ciśnienia wyrażone są w barach ( $1\text{bar} = 10^5\text{Pa}$ ).

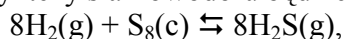
Spójrzmy na reakcje syntezy siarkowodoru ( $\text{H}_2\text{S}$ ) z wodoru i siarki. W temperaturze  $1000^\circ\text{C}$  wszystkie reagenty są gazowe, siarka w tej temperaturze występuje głównie jako cząsteczka dwuatomowa, a więc tę reakcję można przedstawić równaniem:



Dla tej reakcji ciśnieniowa stała równowagi  $K_p$  będzie miała następującą postać:

$$K_p = \frac{(p_{\text{H}_2\text{S}})^2}{(p_{\text{H}_2})^2 \cdot p_{\text{S}_2}}.$$

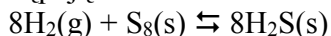
W temperaturze  $200^\circ\text{C}$  równanie syntezy siarkowodoru będzie miało postać:



a stała ciśnieniowa formę:

$$K_p = \frac{(p_{\text{H}_2\text{S}})^8}{(p_{\text{H}_2})^8}.$$

W temperaturze  $-100^\circ\text{C}$  tylko wodór będzie gazem, a pozostałe reagenty ciałami stałymi. Wówczas reakcję można zapisać następująco:



a stałą ciśnieniową jako:

$$K_p = \frac{1}{(p_{\text{H}_2})^8}.$$

Widać, że bez podania stechiometrii i stanu skupienia reagentów tylko przypadkowo moglibyśmy trafić na właściwy sposób obliczeń, ponieważ postaci wyrażen jak i wartości liczbowe stałych równowagi tych reakcji zdecydowanie różnią się od siebie.

$2\text{NaHCO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{c})$	$K_p = p_{\text{CO}_2}$
--	-------------------------

### Przykład 6.11. Zapis stałej równowagi w przypadku układów dwu- lub wielofazowych

Podaj równanie na stałą równowagi dla następujących reakcji chemicznych:

- 1)  $\text{MgCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- 2)  $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- 3)  $2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

- 4)  $C(\text{grafit}) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$   
 5)  $PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2 I^-(aq)$

**Rozwiązanie.**

( $p^S=10^5$  Pa, ciśnienia wyrażone w jednostkach takich samych co  $p^S$ ):

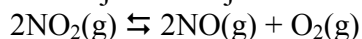
- 1)  $K_p = p(CO_2)/p^S$   
 2)  $K_p = p(H_2O) p(CO_2)/(P^S)^2$   
 3)  $K_p = p(H_2O)/p^S$   
 4)  $K_p = p(CO_2)/p(O_2)$   
 5)  $K_c = [Pb^{2+}(aq)][I^-(aq)]^2$

**Zadania do rozdziału 6**

**6.0.** Podaj równanie na stałą równowagi dla następujących reakcji chemicznych:

- a)  $Br_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2BrCl(g)$   
 b)  $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$   
 c)  $CaSO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + SO_2(g)$   
 d)  $2H_2O(g) + 2Cl_2(g) \rightleftharpoons 4HCl(g) + O_2(g)$   
 e)  $2O_3(g) \rightleftharpoons 3O_2(g)$   
 f)  $NH_4HCO_3(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2O(g) + CO_2(g)$   
 g)  $CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot H_2O(s) + 4H_2O(g)$   
 h)  $C(\text{grafit}) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$   
 i)  $FeO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(s) + CO_2(g)$   
 j)  $Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq) + 2 Cl^-(aq)$

**6.1.** Oblicz, ile wynosi steżeniowa stała równowagi, jeżeli po umieszczeniu 1,50 mola  $NO_2$  w naczyniu o pojemności  $1,00 \text{ dm}^3$  po ustaleniu się równowagi stwierdzono obecność 0,300 mola tej substancji. Zakładamy, że zaszła reakcja dysocjacji  $NO_2$  wg równania:



**6.2.** Oblicz wartość steżeniowej stałej równowagi dla procesu estryfikacji w fazie ciekłej i dla procesu odwrotnego, jeżeli po zmieszaniu 1,00 mola kwasu octowego  $CH_3COOH$  z 1,00 molem etanolu  $C_2H_5OH$  po osiągnięciu stanu równowagi w mieszaninie reakcyjnej stwierdzono obecność 0,666 mola octanu etylu  $CH_3COOC_2H_5$ .

**6.3.** Zmieszano 1,0 mola kwasu octowego z 4,0 molami etanolu i pozostawiono do ustalenia równowagi. Oblicz równowagowe liczby moli reagentów, jeśli stała estryfikacji wynosi 4,0.

**6.4.** Zmieszano 1,0 mola octanu etylu z 4,0 molami wody i pozostawiono do ustalenia równowagi. Oblicz równowagowe ilości reagentów, jeśli stała estryfikacji wynosi 4,0.

**6.5.** Zmieszano 1,0 mola kwasu octowego z 4,0 molami etanolu, 1,0 molem wody oraz 1,0 molem octanu etylu i pozostawiono do ustalenia się równowagi. Oblicz równowagowe liczby moli reagentów, jeśli stała estryfikacji wynosi 4,0.

**6.6.** Zmieszano 1,0 mola kwasu octowego ze 100 gramami wodnego roztworu alkoholu etylowego o zawartości 30% wagowych etanolu. Oblicz, ile moli octanu etylu powstanie w stanie równowagi, jeśli stała estryfikacji wynosi 4,0.

**6.7.** Zmieszano 1,0 mola octanu etylu ze 100 gramami wodnego roztworu alkoholu etylowego o



zawartości 30% wagowych etanolu. Oblicz, ile moli octanu etylu pozostanie w stanie równowagi.

**6.8.** Ile wody należy dodać do mieszaniny 1,0 mola kwasu octowego i 2,0 moli etanolu, aby kwas octowy przeszedł w ester (octan etylu) z wydajnością 50%?

**6.9.** Jaką ilość etanolu należy użyć, aby z 60 gramów czystego kwasu octowego otrzymać w stanie równowagi 60 gramów estru?

**6.10.** Układ zawierający 4,0 mole octanu etylu, 1,0 mol wody i po 1,0 mola kwasu octowego i etanolu znajduje się w równowadze ( $K = 4,0$ ). Ile moli octanu etylu przybędzie, jeśli z układu usuniemy 6,0 gramów wody? Oblicz ilości kwasu octowego i etanolu obecne w tym nowym stanie równowagi.

**6.11.** Mieszanina początkowa zawiera po 1,0 mola gazów:  $H_2$ ,  $N_2$  i  $NH_3$ . Oblicz równowagową liczbę moli azotu, jeżeli dla trzech oddzielnych eksperymentów w różnych temperaturach w układzie po osiągnięciu stanu równowagi w reakcji  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$  stwierdzono obecność: a) 1,5 mola  $NH_3$ , b) 0,70 mola  $NH_3$  oraz c) 2,0 moli  $H_2$ .

**6.12.** Oblicz wartość stężeniowej stałej równowagi reakcji tworzenia amoniaku, jeśli w naczyniu o objętości  $20\text{ dm}^3$  po wprowadzeniu 1,0 mola  $N_2$  i 4,0 moli  $H_2$  po osiągnięciu równowagi otrzymano 0,22 mola amoniaku.

**6.13.** Oblicz wartość stałej równowagi  $K_x$  (opartej o ułamki molowe) reakcji tworzenia amoniaku, jeśli po wprowadzeniu 1,0 mola  $N_2$  i 4,0 moli  $H_2$  otrzymano po reakcji 0,32 mola amoniaku.

**6.14.** Do naczynia o objętości  $10\text{ dm}^3$  wprowadzono 46 gramów  $NO_2$ . Po podgrzaniu do pewnej temperatury stwierdzono, że w stanie równowagi następuje dysocjacja 20% tego związku wg równania  $2NO_2(g) = 2NO(g) + O_2(g)$ . Oblicz stężeniową stałą równowagi dysocjacji  $NO_2$  dla tej temperatury.

**6.15.** Do naczynia o objętości  $10\text{ dm}^3$  wprowadzono 46 gramów  $N_2O_4$ . Po podgrzaniu do pewnej temperatury stwierdzono, że w stanie równowagi następuje dysocjacja 80% tego związku. Oblicz stężeniową stałą równowagi dysocjacji  $N_2O_4$  dla tej temperatury.  $N_2O_4$  dysocjuje wg równania  $N_2O_4(g) = 2NO_2(g)$ .

**6.16.** W naczyniu o pojemności  $2,0\text{ dm}^3$  umieszczono 4,0 mola  $SO_2$  i 3,0 mola  $NO_2$ . Ile gramów  $SO_3$  powstanie w stanie równowagi, jeśli stała stężeniowa dla tej temperatury wynosi 1,0. Równanie reakcji:  $SO_2(g) + NO_2(g) = SO_3(g) + NO(g)$ .

**6.17.** W pewnej temperaturze po osiągnięciu stanu równowagi w naczyniu o pojemności  $10\text{ dm}^3$  znajdują się 2,0 mola  $I_2$ , 10 moli  $HI$  oraz 1,0 mola  $H_2$ . Oblicz stężeniową stałą równowagi dla reakcji  $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ . Ile moli jodu i wodoru wprowadzono do naczynia jeżeli założymy, że początkowo w naczyniu nie było  $HI$ ?

**6.18.** Oblicz równowagowe ilości moli wszystkich składników, gdy do naczynia wprowadzono 5,0 mola  $H_2$  oraz 7,0 mola  $I_2$  i pozwolono na ustalenie się równowagi reakcji  $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$  o stałej stężeniowej  $K=50$ .

**6.19.** Oblicz stałą równowagi  $K_C$  reakcji  $N_2O_4(g) = 2NO_2(g)$ , jeśli w stanie równowagi w naczyniu o pojemności  $3,00\text{ dm}^3$  znajduje się 7,64 g  $N_2O_4(g)$  oraz 1,56 g  $NO_2(g)$ .

**6.20.** Oblicz wartość stałej równowagi  $K_X$  dla reakcji  $SO_2(g) + NO_2(g) = SO_3(g) + NO(g)$ , jeśli po wprowadzeniu do naczynia 2,0 mola  $SO_2$  i 3,0 mola  $NO_2$  i osiągnięciu stanu równowagi w mieszaninie reakcyjnej stwierdzono obecność 0,80 mola  $SO_2$ .

**6.21.** Ile moli  $NO_2$  należy dodać do 1 mola  $SO_2$ , aby w stanie równowagi otrzymać 0,75 mola  $SO_3$ ? Stała stężeniowa równowagi  $K=1$ .

**6.22.** W jakiej proporcji należy zmieszać  $SO_2$  i  $NO_2$ , aby w wyniku reakcji  $SO_2(g) + NO_2(g) = SO_3(g) + NO(g)$  o stałej  $K = 1$  uzyskać 80% przereagowania  $SO_2$  do  $SO_3$ .

- 6.23.** Oblicz stałą równowagi  $K_p$  reakcji  $2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ , jeśli do ewakuowanego naczynia o pojemności  $1,52 \text{ dm}^3$  wprowadzono  $0,0200$  mola  $\text{SO}_3$ , a po ustaleniu się stanu równowagi w temperaturze  $900 \text{ K}$  w naczyniu pozostawało  $0,0142$  mola gazowego  $\text{SO}_3$ .
- 6.24.** Obliczyć ciśnieniową stałą równowagi  $K_p$  reakcji  $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}_2$ , jeżeli wiadomo, że w temperaturze  $1600^\circ\text{C}$  przy ciśnieniu  $1,51 \cdot 10^5 \text{ Pa}$   $\text{NO}$  jest zdysocjowany w  $99,0 \%$ .
- 6.25.** Stężeniowa stała równowagi  $K_c$  dla reakcji  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$  w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  wynosi  $4,1 \cdot 10^3$ . Obliczyć stężenie  $\text{N}_2\text{O}_4$  po ustaleniu się stanu równowagi, jeśli do ewakuowanego naczynia o pojemności  $0,372 \text{ dm}^3$  wprowadzono  $0,024$  mola  $\text{N}_2\text{O}_4$ .
- 6.26.** Wodorosiarczek amonu  $\text{NH}_4\text{HS}$  dysocjuje termicznie wg równania  $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}$ , ze stałą  $K_p$  wynoszącą  $0,108$  w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ . Oblicz całkowite ciśnienie układu, jeśli próbkę stałego  $\text{NH}_4\text{HS}$  wprowadzono do ewakuowanego naczynia i w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  pozwolono na ustalenie się stanu równowagi.
- 6.27.** Zmieszano azotan srebra oraz azotany żelaza(II) i żelaza(III) w takich proporcjach, że stężenie początkowe jonów w roztworze wynosiło:  $[\text{Ag}^+] = 0,200 \text{ M}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,100 \text{ M}$  oraz  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,300 \text{ M}$ . Do tego roztworu dodano sproszkowanego metalicznego srebra. Oblicz stężenia wszystkich kationów w roztworze po ustaleniu się równowagi w reakcji  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ , jeśli stężeniowa stała równowagi  $K_c$  w tych warunkach wynosi  $2,98$ .
- 6.28.** Reakcja metalicznego żelaza z wodą zachodzi wg równania  $3\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{H}_2(\text{g})$ . Jakie będzie stężenie pary wodnej w stanie równowagi w temperaturze  $850^\circ\text{C}$ , jeżeli reakcja została zapoczątkowana w naczyniu o pojemności  $16,0 \text{ dm}^3$  napełnionym  $10,0 \text{ g H}_2$  i odpowiednim nadmiarem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , a stężeniowa stała równowagi  $K_c$  wynosi  $4,60$ ?
- 6.29.** Dytlenek węgla  $\text{CO}_2$  reaguje z grafitem wg równania:  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{grafit}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ . Obliczyć, jaka masa grafitu w stanie równowagi znajduje się w naczyniu o pojemności  $2,50 \text{ dm}^3$  napełnionym przed reakcją  $22,0 \text{ g CO}_2$  oraz  $50,0 \text{ g}$  grafitu i ogrzonym do temperatury  $850^\circ\text{C}$ , jeżeli stężeniowa stała równowagi tej reakcji  $K_c$  w tej temperaturze wynosi  $10,0$ .
- 6.30.** Wyprowadzić ogólny wzór wiążący stałą ciśnieniową  $K_p$  w danej temperaturze z ciśnieniem początkowym  $p_A$  oraz stopniem dysocjacji termicznej  $\alpha_A$  reagenta A, który uległ dysocjacji termicznej zachodzącej wg równania:  $\text{A}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$ . Na początku ogrzewana próbka zawierała tylko reagent A.
- 6.31.** W temperaturze  $125^\circ\text{C}$  dla następującej reakcji  $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  stała równowagi  $K_p$  wynosi  $0,25$ . Do opróżnionego naczynia o pojemności  $1,00 \text{ dm}^3$  wprowadzono  $11,9 \text{ g NaHCO}_3$  i naczynie ogrzewano w tej temperaturze do ustalenia się stanu równowagi. Obliczyć: a) ciśnienia cząstkowe  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  w stanie równowagi; b) masy  $\text{NaHCO}_3$  i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  znajdujące się w naczyniu po ustaleniu się stanu równowagi; c) minimalną objętość naczynia, przy której cały  $\text{NaHCO}_3$  ulegnie rozkładowi.
- 6.32.** Mieszaninę  $0,345$  mola  $\text{PCl}_3$  oraz  $0,268$  mola  $\text{Cl}_2$  umieszczono w opróżnionym zamkniętym naczyniu i ogrzewano w pewnej temperaturze do ustalenia się stanu równowagi. W tym momencie w naczyniu panowało ciśnienie  $225 \text{ kPa}$  oraz znajdowało się  $0,166$  mola  $\text{PCl}_5$ . Oblicz stałą ciśnieniową  $K_p$  oraz liczby moli  $\text{PCl}_3$  i  $\text{Cl}_2$  w mieszaninie reakcyjnej.
- 6.33.** W naczyniu o pojemności  $2,0 \text{ dm}^3$  w pewnej temperaturze w stanie równowagi znajdowało się:  $1,4$  mola  $\text{SO}_2(\text{g})$ ,  $2,5$  mola  $\text{NO}_2(\text{g})$ ,  $5,2$  mola  $\text{SO}_3(\text{g})$  oraz  $6,4$  mola  $\text{NO}(\text{g})$ . Ile moli  $\text{SO}_2$  trzeba dodać do tego naczynia w tej samej temperaturze, aby stężenie  $\text{SO}_3(\text{g})$  wzrosło do  $2,8 \text{ mola/dm}^3$ ?
- 6.34.** Jaka jest minimalna masa  $\text{CaCO}_3$  potrzebna do ustalenia się stanu równowagi reakcji  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  w naczyniu o pojemności  $6,5 \text{ dm}^3$  w temperaturze  $500\text{K}$ , jeżeli stała  $K_p$  tej reakcji wynosi  $0,050$ ?

## Odowiedzi do zadań z rozdziału 6 – równowaga

- 6.1  $K_C = 9,6$   
6.2 estryfikacja  $K_C = 4$ , hydroliza  $K_C = 0,25$   
6.3 0,0704; 3,0704; 0,9296 i 0,9296  
6.4 0,5907; 0,5907; 0,4093; 3,4093  
6.5 0,2303; 3,239; 1,7607; 1,7607  
6.6 0,269 mola (uwzględnij obecność wody w roztworze etanolu!)  
6.7 0,559 mola  
6.8 5,5 mola = 99 g  
6.9 1,047 mola  
6.10 0,108 mola; po 0,982 mola  
6.11 a) 0,75 b) 1,15 c) 1,333 mola  
6.12 0,44  
6.13 0,061  
6.14 0,000625  
6.15 0,64  
6.16 137 g  $\text{SO}_3$   
6.17  $K_C = 50$ ;  $n^0(\text{H}_2) = 6$ ;  $n^0(\text{I}_2) = 7$  moli  
6.18 0,597; 2,597; 8,806 moli  
6.19  $K = 4,613 \cdot 10^{-3}$   
6.20 1,00  
6.21 3 mole  $\text{NO}_2$   
6.22  $\text{NO}_2 : \text{SO}_2$  jak 4 : 1  
6.23 0,0238  
6.24 2450  
6.25  $4,06 \cdot 10^{-6}$  M  
6.26 65727 Pa  
6.27.  $[\text{Ag}^+] = 0,3084$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,2084$ ;  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1916$   
6.28. 0,127 M  
6.29. 44,42 g grafitu  
6.30.  $K = \alpha^2 / (1 - \alpha) \cdot (p^0 / p^S)$   
6.31. a)  $p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = 50000 \text{ Pa}$ , b)  $m_{\text{NaHCO}_3} = 9,3627 \text{ g}$ ;  $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1,601 \text{ g}$ , c)  $V = 4,689 \text{ dm}^3$   
6.32.  $K_p = 1,806$ ;  $n_{\text{PCl}_3} = 0,179$ ;  $n_{\text{Cl}_2} = 0,102$   
6.33. 0,907 mola  $\text{SO}_2$   
6.34. 0,7818 g  $\text{CaCO}_3$