

Równowaga chemiczna

2.8.1. Pojęcia podstawowe

2.8.2. Prawo działania mas

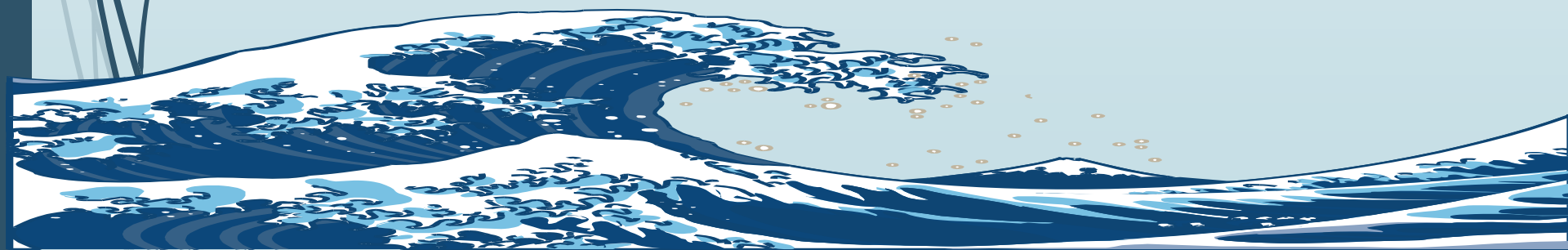
2.8.3. Związek stałej równowagi z funkcjami termodynamicznymi

2.8.4. Izobara van't Hoffa

2.8.5. Izoterma van Laara- Plancka

2.8.6. Reguła Le Chatelier-Browna

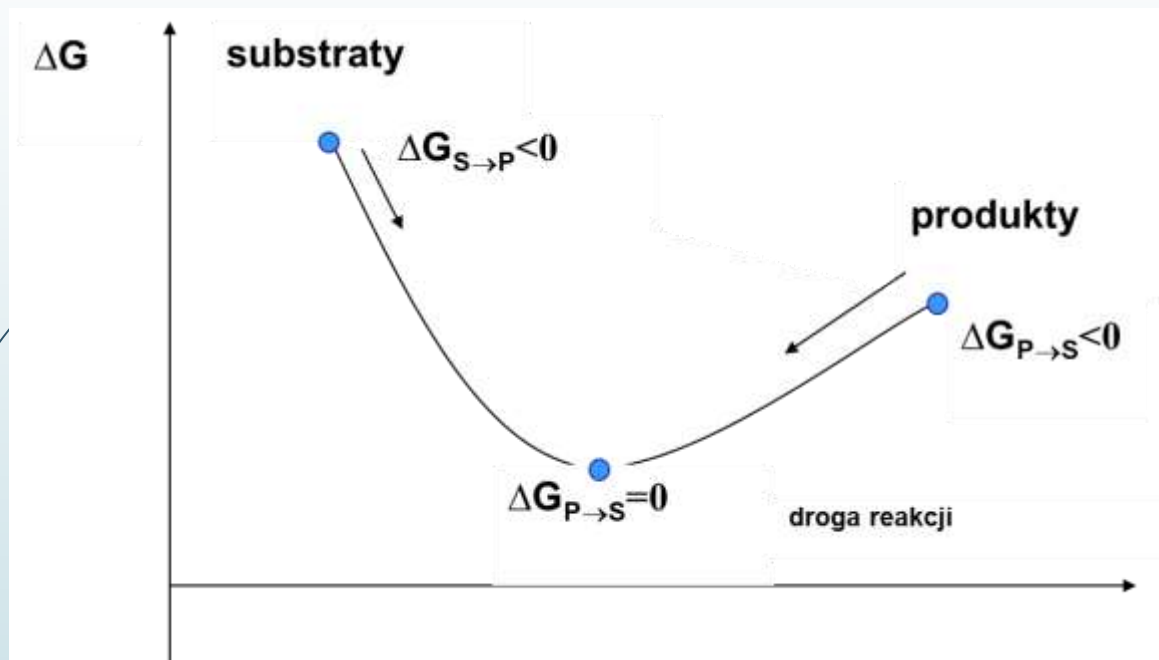
2.8.7. Ilościowa analiza stanu równowagi



RÓWNOWAGA CHEMICZNA

2.8. 2

W zależności od składu mieszaniny reakcyjnej możemy oczekiwać samorzutnego przebiegu reakcji w prawo, w lewo (samorzutnie przebiega reakcja przeciwna) lub pozostawania przez nią w równowadze.



$\Delta G < 0 \rightarrow$ proces jest samorzutny

$\Delta G < 0 \rightarrow$ odwrotny proces jest samorzutny

$\Delta G = 0 \rightarrow$ żadna zmiana nie jest spontaniczna – układ jest w równowadze

PRAWO DZIAŁANIA MAS

2.8.3

Powinowactwo chemiczne dla reakcji:

$$A = - \sum_i \nu_i \mu_i = - \sum_i \nu_i \mu_i^0(T, p) - RT \sum_i \nu_i \ln a_i$$

$$A = - \sum_i \nu_i \mu_i^0(T, p) - RT \ln a_1^{\nu_1} \cdot a_2^{\nu_2} \cdot \dots$$

Wprowadzając oznaczenie

$$RT \ln K_a(T, p) = - \sum_i \nu_i \mu_i^0(T, p)$$

$$A = RT \ln K_a(T, p) - RT \ln a_1^{\nu_1} \cdot a_2^{\nu_2} \cdot \dots \cdot a_r^{\nu_r}$$

W stanie równowagi: A=0

$$K_a(T, p) = a_1^{\nu_1} \cdot a_2^{\nu_2} \cdot \dots \cdot a_r^{\nu_r}$$

Prawo działania mas Guldberga-Waagego (1867)

2.8.4

Wniosek

dla reakcji:



$$K_a(T, p) = \prod_i a_i^{v_i}$$

pozostającej w stanie równowagi, wielkość K , zwana termodynamiczną stałą równowagi tej reakcji

$$K = Q_{\text{rów}} = \prod_Y a_{\text{rów}Y}^{v_Y} = \frac{a_{\text{rów}M}^{v_M} a_{\text{rów}N}^{v_N}}{a_{\text{rów}A}^{v_A} a_{\text{rów}B}^{v_B}}$$

jest wielkością charakterystyczną dla reakcji i stałą w danej temperaturze.

W jaki sposób stała równowagi zależy od entropii i entalpii reakcji?

$$-A^o = \Delta G_r = 0$$

$$\Delta G_r^o + RT \ln K = 0$$

$$\Delta G_r^o = -RT \ln K$$

$$K = e^{-\Delta G_r^o / RT} = e^{-(\Delta H_r^o - T\Delta S_r^o) / RT} = e^{-\Delta H_r^o / RT} e^{\Delta S_r^o / R}$$

2.8.6

Przykład rozpiętości zmian entalpii swobodnej

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$



$$\Delta G^{\circ} = - 228 \text{ kJ}$$

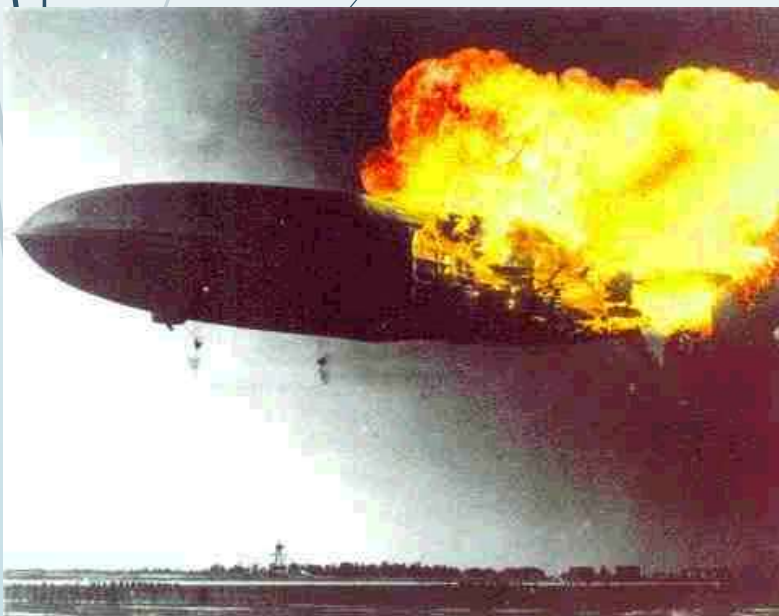
$$K_{\text{eq}} = \exp(- \Delta G^{\circ} / RT) = 1.7 \times 10^{38}$$



$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln(K_{\text{eq}}) = - 40 \text{ kJ}$$

$$K_{\text{eq}} = \exp(- \Delta G^{\circ} / RT) = 10^7$$

Wypadek sterowca Hindenberg



Obliczanie standardowego powinowactwa i stałej równowagi

2.8.7

$$A^{\circ} = RT \ln K_a$$

$$\Delta S_r = \sum_i \nu_i S_i^{m,o}$$

$$A^{\circ} = -\Delta H_r + T\Delta S_r$$

Równania te pozwalają na obliczenie stałej równowagi, o ile znane są wartości standardowe ciepła reakcji oraz standardowej entropii spowodowanej reakcją. W obliczeniach standardowego powinowactwa reakcji korzysta się z reguły z możliwości przedstawienia sumy jako szeregu potęgowego:

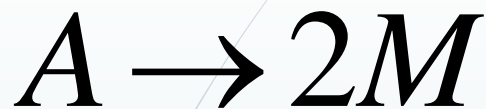
$$\sum \nu_i C_{p,i}^{m,o} = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^{-2} \quad \sum \nu_i C_{p,i}^{m,o}$$

$$A^{\circ}(T) = -\sum \nu_i \Delta H_{tw,298,i}^{m,o} + T \sum \nu_i S_{298,i}^{\circ} - \int_{298}^T (\alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^{-2}) dT + T \int_{298}^T \left(\frac{\alpha}{T} + \beta + \gamma T + \delta T^{-3} \right) dT$$

Przykład: analiza ilościowa stanu równowagi

2.8.8

Jeśli A i M są gazami doskonałymi



$$K = \frac{(P_M / P^0)^2}{P_A / P^0} = \frac{P_M^2}{P_A P^0}$$

$$K = \frac{4\alpha^2(1+\alpha)}{(1+\alpha)^2(1-\alpha)} \frac{P^2}{PP^0} = \frac{4\alpha^2}{(1+\alpha)(1-\alpha)} \frac{P}{P^0}$$

$$K = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{P}{P^0}$$

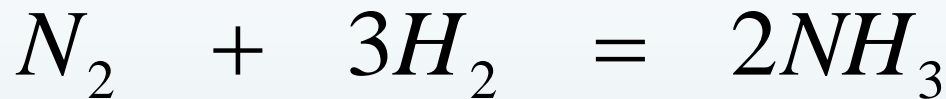
$$\alpha = \frac{n - n_A}{n} = \frac{n - n_A}{n_A + \frac{1}{2}n_M} = \frac{\frac{1}{2}n_M}{n}$$

| | A | M |
|---------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| początkowo | n | 0 |
| zmiana do stanu równowagi | -αn | +2αn |
| w stanie równowagi | n(1-α) | 2nα |
| ułamek molowy, x | $\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$ | $\frac{2\alpha}{1+\alpha}$ |
| ciśnienie cząstkowe | $\frac{1-\alpha}{1+\alpha} P$ | $\frac{2\alpha}{1+\alpha} P$ |

Przykład

Mieszaninę równych objętości N_2 i H_2 przepuszczono pod ciśnieniem $1,5 \cdot 10^6$ Pa nad katalizatorem w temp. 600 K. Gaz wychodzący z pieca reakcyjnego zawierał 4 % NH_3 . Zakładając, że w reaktorze został osiągnięty stan równowagi reakcji obliczyć dla niej wartość stałej równowagi.

Bilans stechiometryczny:



$$n_i \quad 1 - \xi \quad 1 - 3\xi \quad 2\xi$$

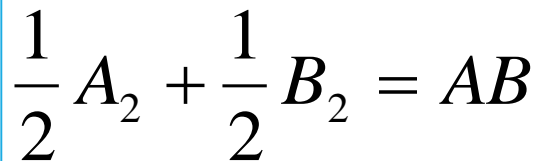
$$x_i \quad \frac{1 - \xi}{2(1 - \xi)} = \frac{1}{2} \quad \frac{1 - 3\xi}{2(1 - \xi)} \quad \frac{2\xi}{2(1 - \xi)} = \frac{\xi}{1 - \xi}$$

$$\sum n_i = 2(1 - \xi)$$

$$K_x = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} \cdot x_{H_2}^3} = \frac{\xi^2 \cdot 2^3 (1 - \xi)}{\frac{1}{2} \cdot (1 - 3\xi)^3} = \frac{16\xi^2 (1 - \xi)}{(1 - 3\xi)^3}$$

Przykład: Obliczanie stężeń reagentów w stanie równowagi

Reakcja pomiędzy gazami doskonałymi:

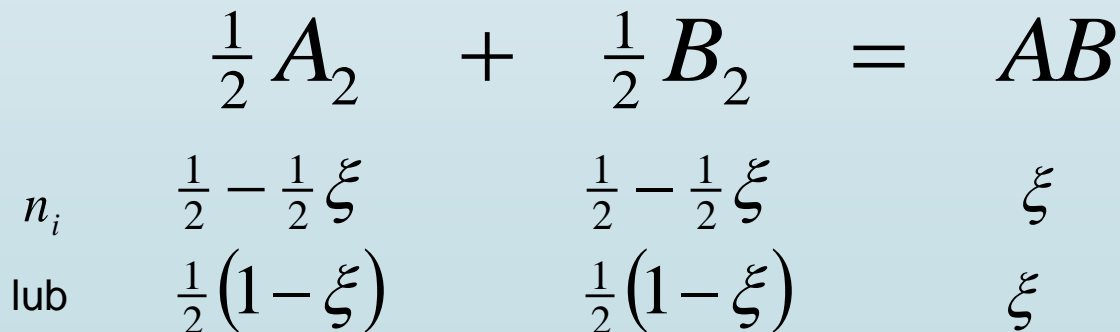


przebiega do ustalenia się stanu równowagi. Znajdź wartość powinowactwa standardowego tej reakcji obliczyć ułamki molowe i stężenia cząstkowe wszystkich reagentów w stanie równowagi.

Ponieważ wartość A° jest dana wprost obliczenie K jest bardzo proste:

$$A(T, p) = RT \ln K_a(T, p)$$

Bilans stechiometryczny:



Wyrażenie ułamków molowych przez ξ i zapis prawa działania mas:

$$\sum n_k = n_{A_2} + n_{B_2} + n_{AB} = \frac{1}{2}(1 - \xi) + \frac{1}{2}(1 - \xi) + \xi = 1$$

$$x_{A_2} = n_{A_2} = \frac{1}{2}(1 - \xi)$$

$$x_{B_2} = n_{B_2} = \frac{1}{2}(1 - \xi)$$

$$x_{AB} = n_{AB} = \xi$$

$$K_x = \frac{x_{AB}}{\sqrt{x_{A_2}} \cdot \sqrt{x_{B_2}}}$$

$$2,736 = \frac{\xi}{\left(\sqrt{\frac{1}{2}(1 - \xi)}\right)^2}$$

Przykład

2.8. 12

Mieszaninę równych objętości N_2 i H_2 przepuszczono pod ciśnieniem $1,5 \cdot 10^6$ Pa nad katalizatorem w temp. 600 K. Gaz wychodzący z pieca reakcyjnego zawierał 4 % NH_3 . Zakładając, że w reaktorze został osiągnięty stan równowagi reakcji obliczyć dla niej wartość stałej równowagi.

Bilans stechiometryczny:



$$\begin{array}{ccc} n_i & 1 - \xi & 1 - 3\xi & 2\xi \\ x_i & \frac{1 - \xi}{2(1 - \xi)} = \frac{1}{2} & \frac{1 - 3\xi}{2(1 - \xi)} & \frac{2\xi}{2(1 - \xi)} = \frac{\xi}{1 - \xi} \end{array}$$

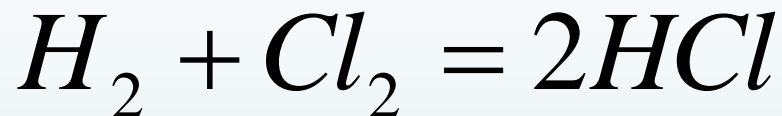
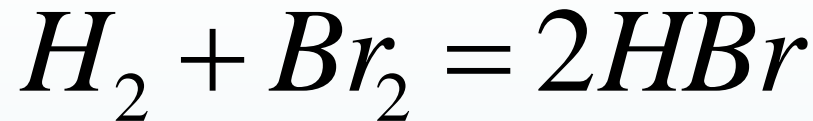
$$\sum n_i = 2(1 - \xi)$$

$$K_x = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} \cdot x_{H_2}^3} = \frac{\xi^2 \cdot 2^3 (1 - \xi)}{\frac{1}{2} \cdot (1 - 3\xi)^3} = \frac{16\xi^2 (1 - \xi)}{(1 - 3\xi)^3}$$

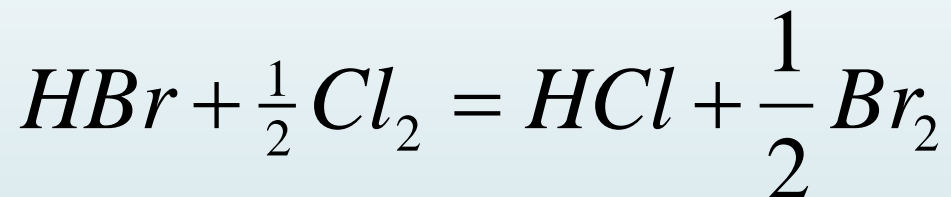
Przykład obliczania wartości stałej równowagi

2.8. 13

Znając wartości stałych równowag reakcji w tej samej temperaturze:



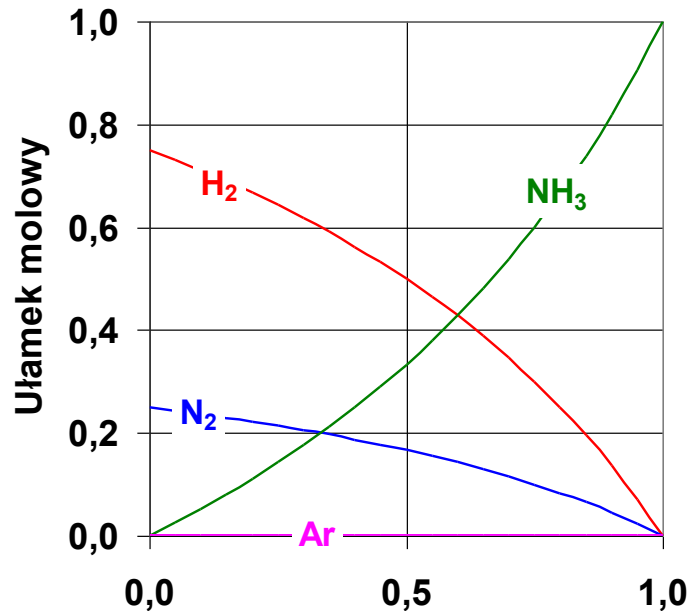
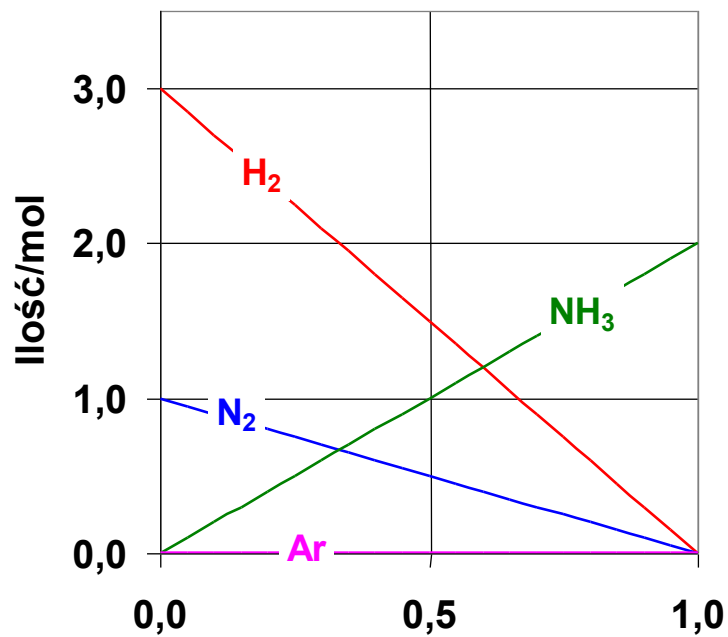
obliczyć stałą równowagi poniższej reakcji przebiegającej w tej samej temperaturze:



$$A_3 = \frac{1}{2} (A_1 - A_2)$$

$$\ln K_3 = \frac{1}{2} (\ln K_1 - \ln K_2) = \ln \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}$$

Bilans materiałowy



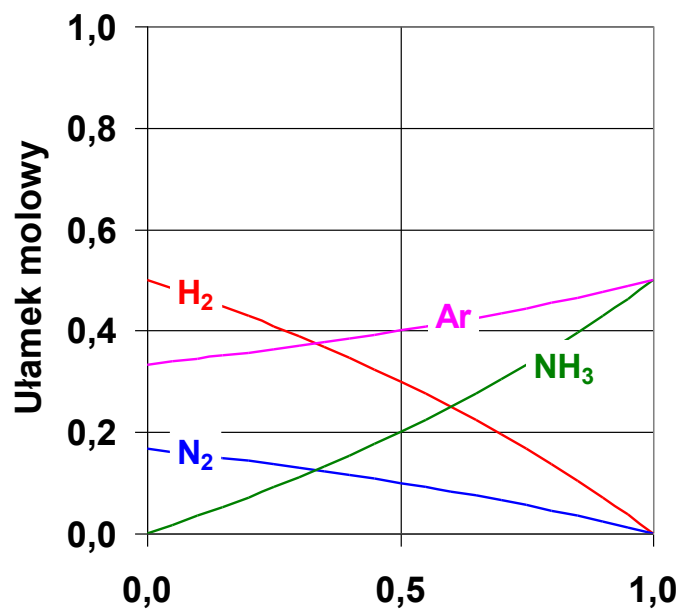
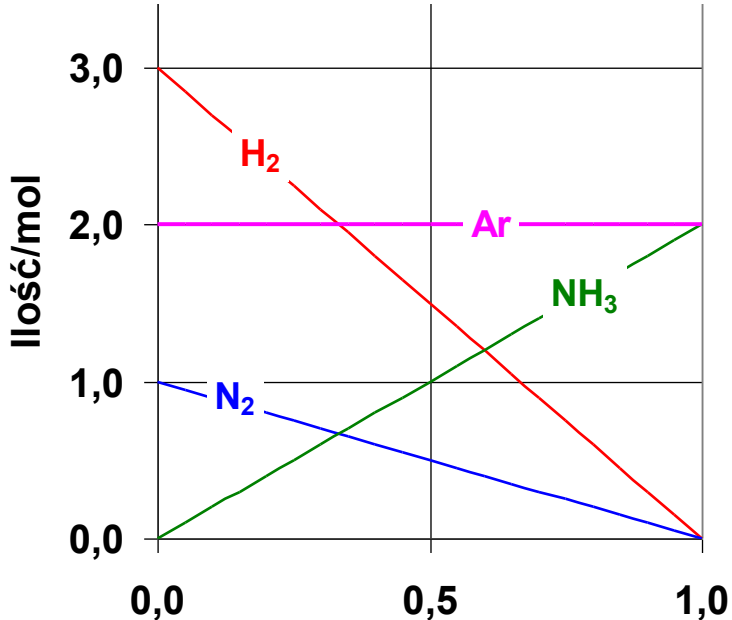
Ilość początkowa/mol

H_{2(g)} : 3,00

N_{2(g)} : 1,00

NH_{3(g)} : 0,00

Ar_(g) : 0,00



Ilość początkowa/mol

H_{2(g)} : 3,00

N_{2(g)} : 1,00

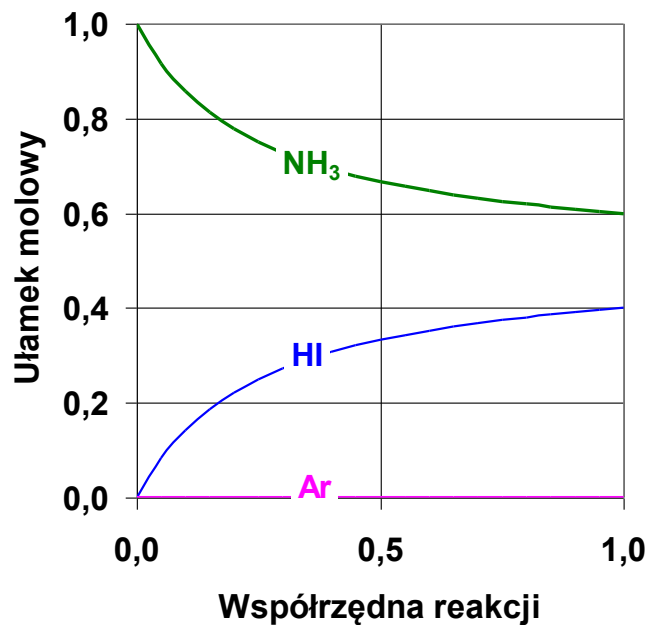
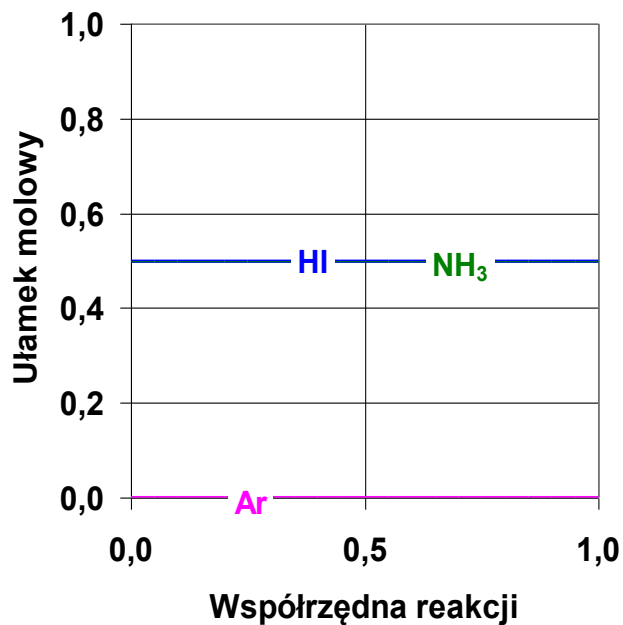
NH_{3(g)} : 0,00

Ar_(g) : 2,00

Współrzędna reakcji

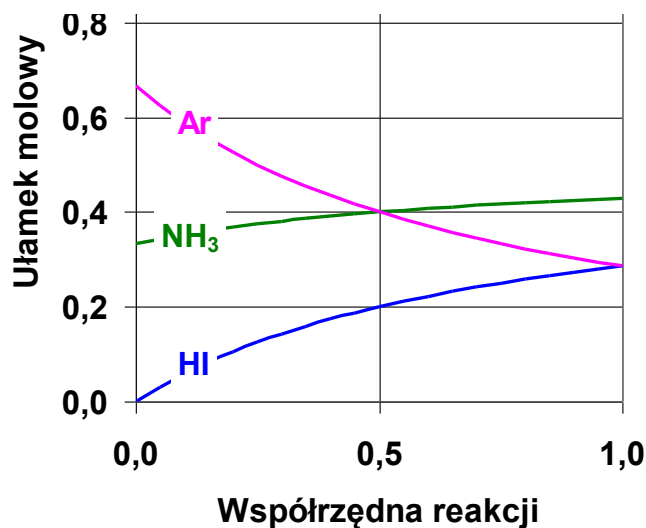
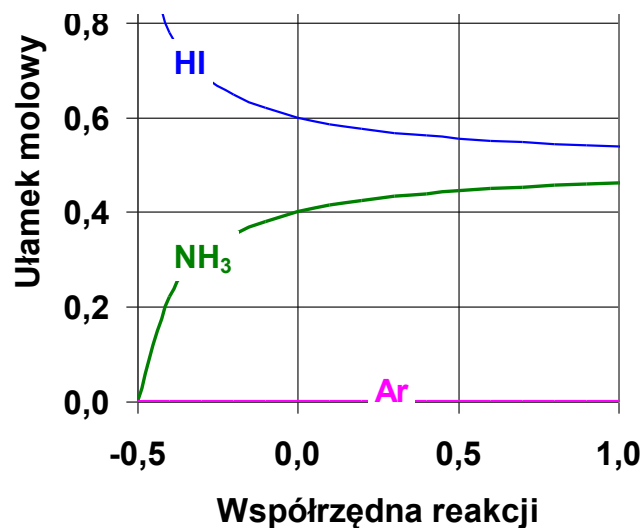
Współrzędna reakcji

Bilans materiałowy



Ilość początkowa/mol

| | |
|-----------------------------------|------|
| $\text{NH}_4\text{I}(\text{s})$: | 1,00 |
| $\text{NH}_3(\text{g})$: | 0,00 |
| $\text{HI}(\text{g})$: | 0,00 |
| $\text{Ar}(\text{g})$: | 0,00 |



Ilość początkowa/mol

| | |
|-----------------------------------|------|
| $\text{NH}_4\text{I}(\text{s})$: | 1,00 |
| $\text{NH}_3(\text{g})$: | 0,50 |
| $\text{HI}(\text{g})$: | 0,00 |
| $\text{Ar}(\text{g})$: | 1,00 |

IZOBARA VAN'T HOFFA

ZALEŻNOŚĆ STAŁEJ RÓWNOWAGI OD TEMPERATURY

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_r^0}{T^2}$$

$$d \ln K_a = \frac{\Delta H_r^0}{T^2} dT$$

Postać scałkowana:

$$\int_{T_1}^{T_2} d \ln K_a = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_r^0}{T^2} dT$$



Van't Hoff otrzymał jako pierwszy nagrodę Nobla z chemii w 1901.

IZOBARA VAN'T HOFFA (cd)

2.8. 17

Zakładając niezależność entalpii reakcji od temperatury:

$$\ln K_{a,T_2} - \ln K_{a,T_1} = -\frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

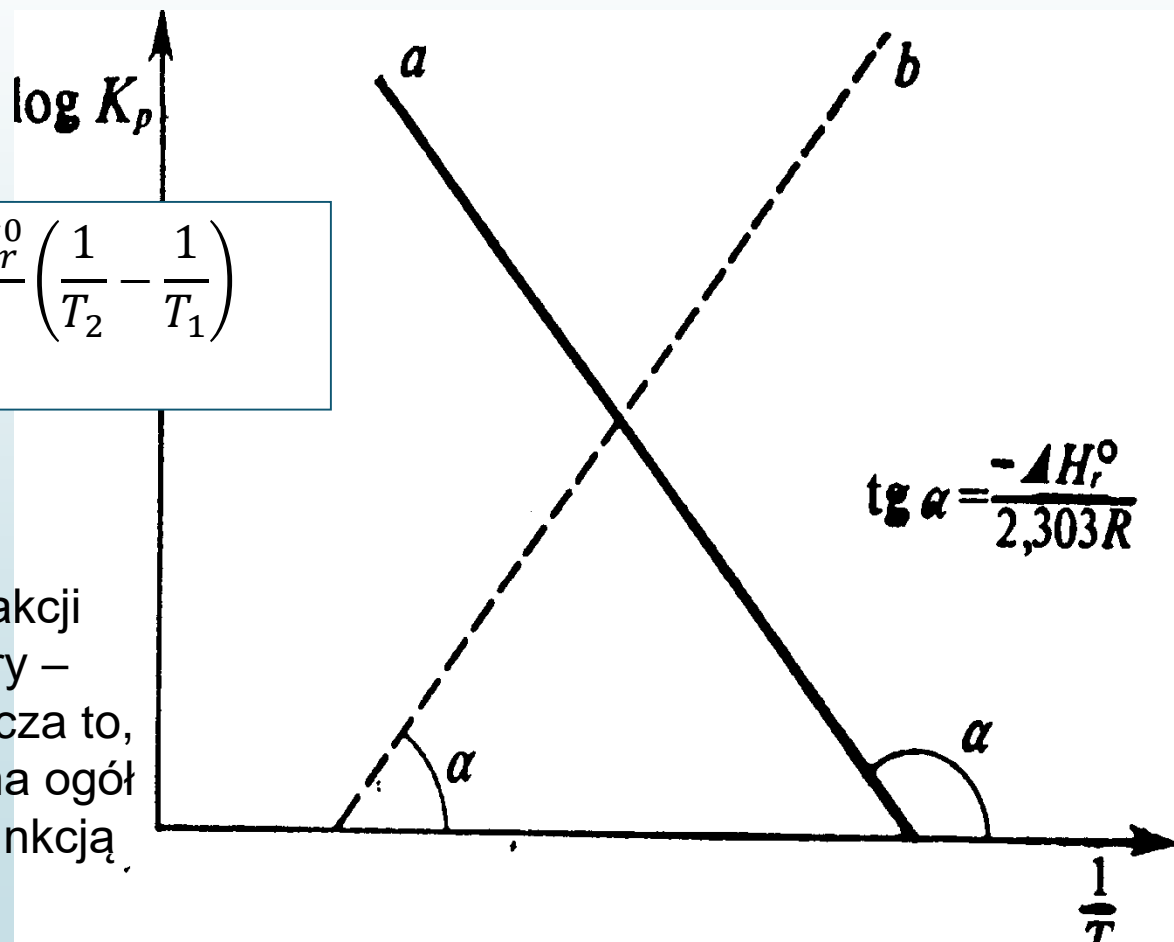
Uwaga:

Ściśle biorąc ciepło reakcji jest funkcją temperatury – prawo Kirchoffa. Oznacza to, że wykres nie będzie na ogół liniowy, lecz złożoną funkcją temperatury

Zależność $\log K$ od $1/T$ w niewielkim zakresie temperatur:

a - dla reakcji endotermicznych,

b - dla reakcji egzotermicznych



ZALEŻNOŚĆ STAŁEJ RÓWNOWAGI OD CIŚNIENIA

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sum_i \nu_i \mu_i^o}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i V_i^M$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta V_r^o}{RT}$$

$$d \ln K_a = -\frac{\Delta V_r^o}{RT} dP$$

$$\int_{P_1}^{P_2} d \ln K_a = - \int_{P_1}^{P_2} \frac{\Delta V_r^o}{RT} dP$$

2.8. 19

Zależność stałej równowagi od temperatury zależy od efektu cieplnego reakcji

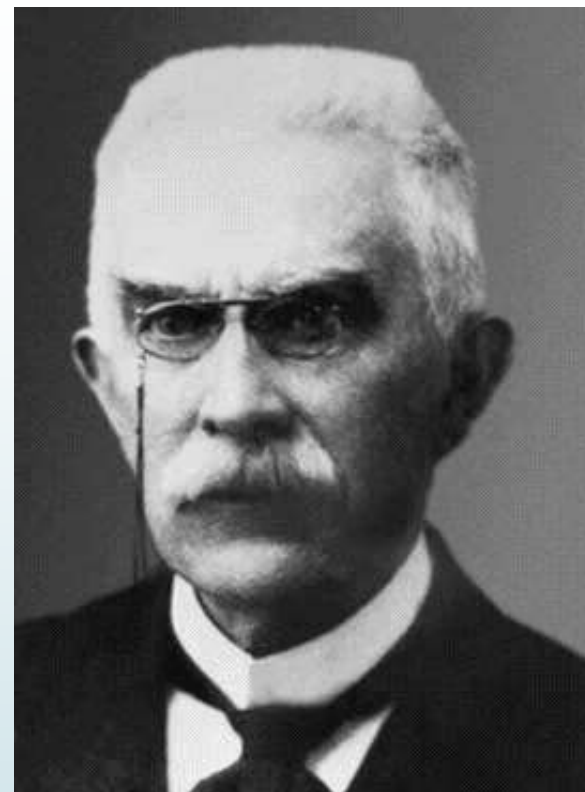
$$\Delta H_r^o < 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_p < 0$$

$$\Delta H_r^o > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_p > 0$$

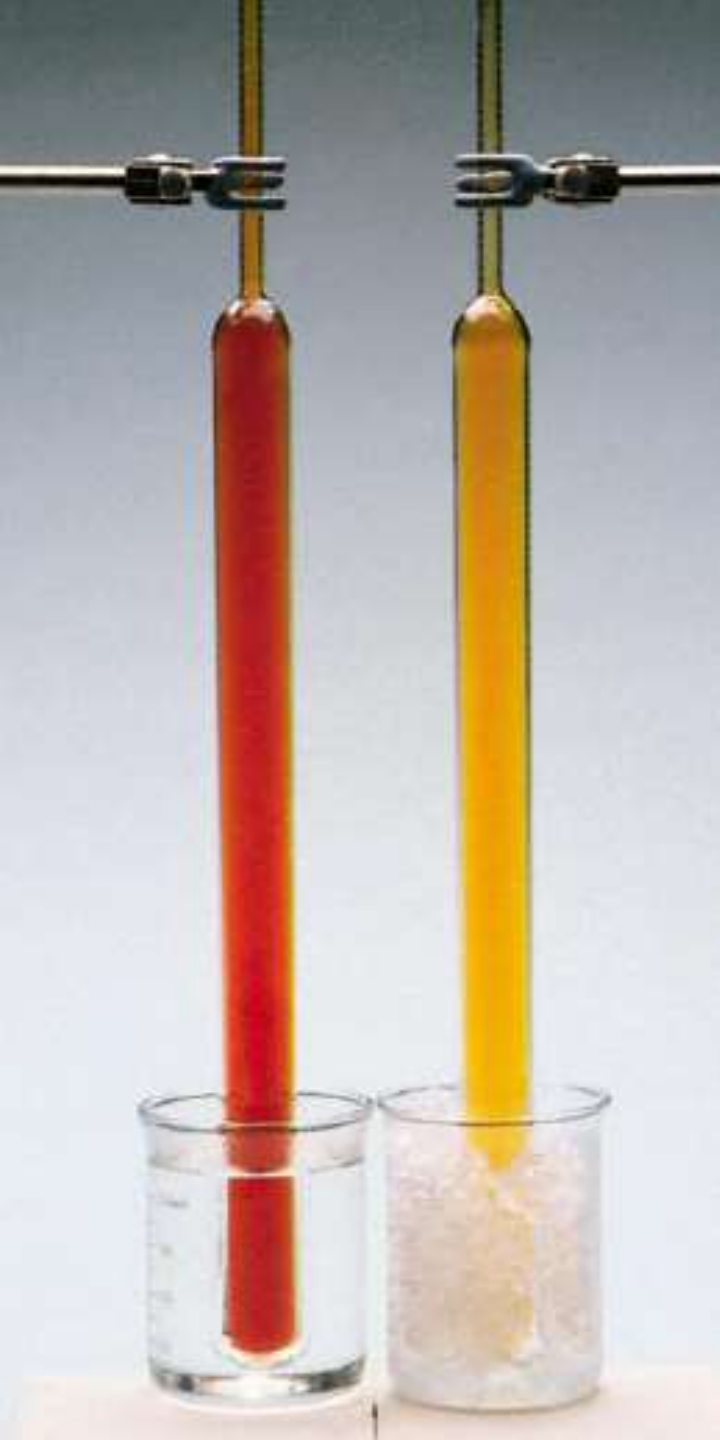
Zależność stałej równowagi od ciśnienia zależy od efektu objętościowego reakcji

$$\Delta V_r^o < 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p} \right)_T > 0$$

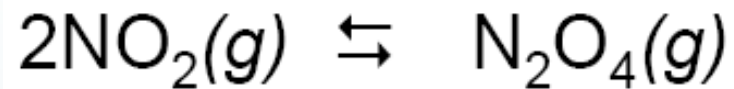
$$\Delta V_r^o > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p} \right)_T < 0$$



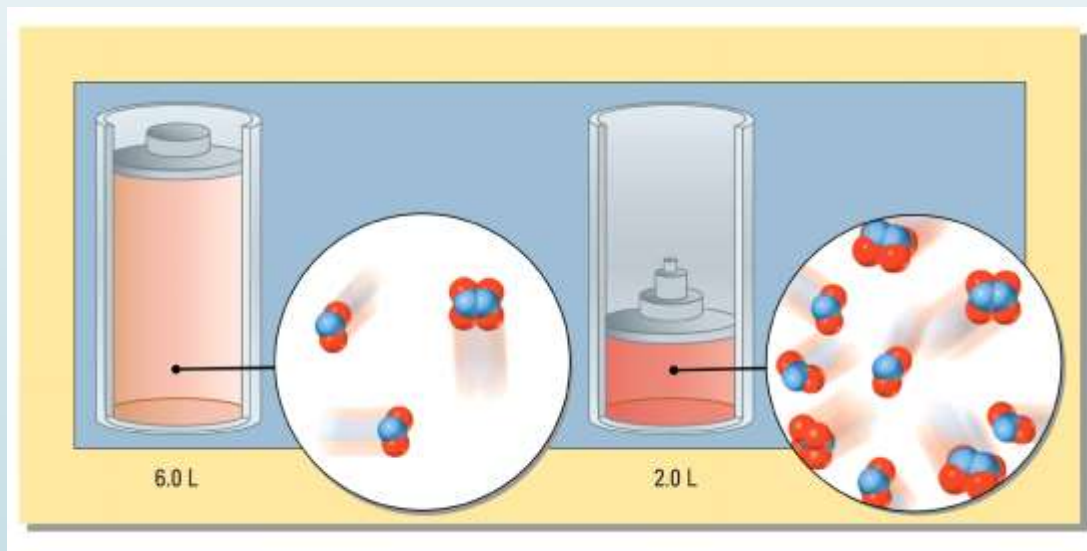
**HENRI LOUIS
LE CHATELIER (1850-1936)**



Co powiesz o energetyce reakcji, którą zademonstrowano obok?



Co powiesz o wpływie ciśnienia na tę reakcję?”

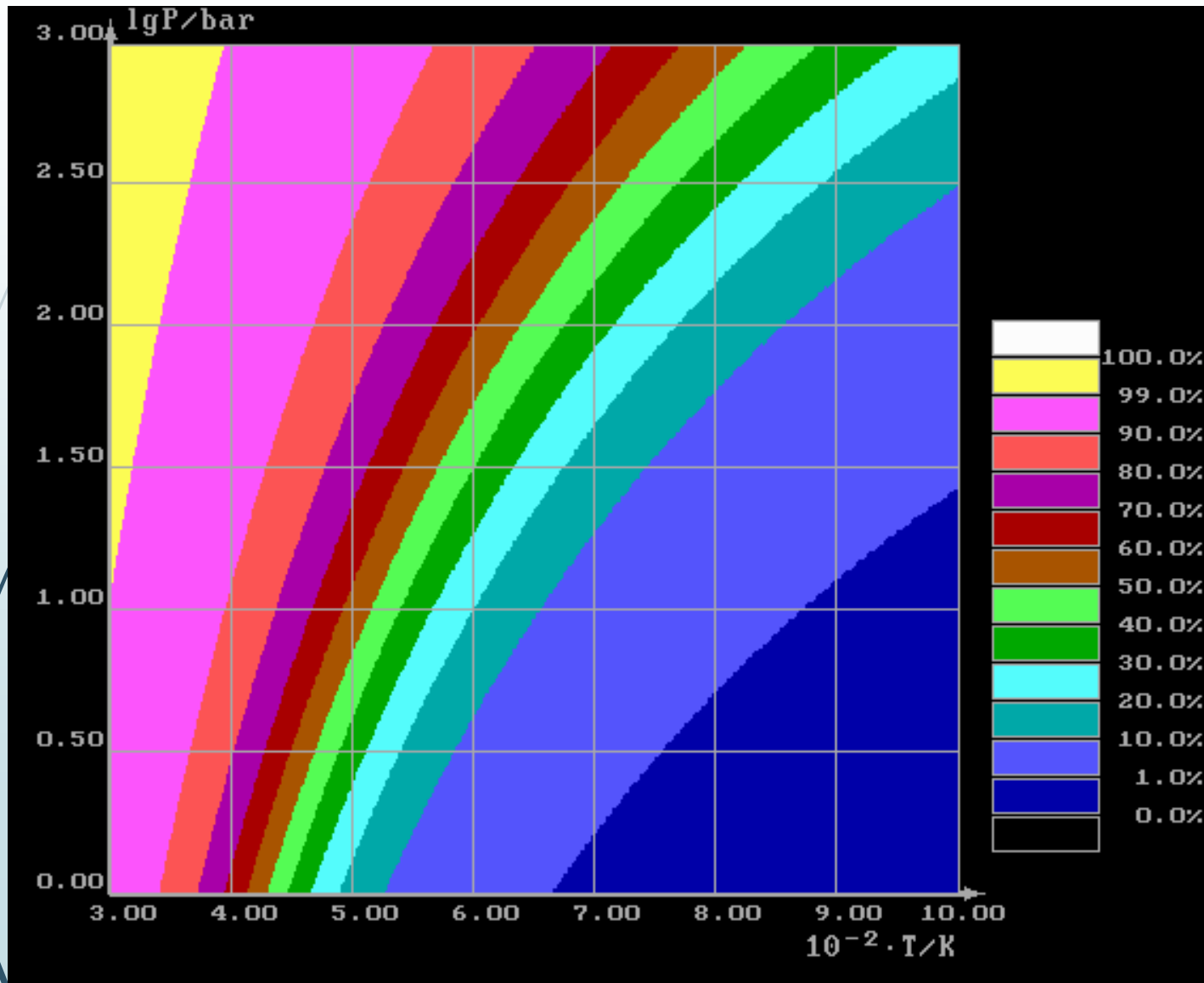


NO_2 jest brunatnym gazem łatwo dimeryzującym tworząc bezbarwny gaz N_2O_4

Graficzna interpretacja wpływu bodźców termodynamicznych na stan termodynamiczny mieszaniny reakcyjnej:

- (1) interpretacja zmienności stężeń
- (2) interpretacja zmienności powinowactwa chemicznego

Wpływ T, P na położenie stanu równowagi



Wpływ T, P na położenie stanu równowagi

