

Równowaga chemiczna

2.6.1. Pojęcia podstawowe

2.6.2. Prawo działania mas

2.6.3. Związek stałej równowagi z funkcjami termodynamicznymi

2.6.4. Izobara van't Hoffa

2.6.5. Izoterma van Laara- Plancka

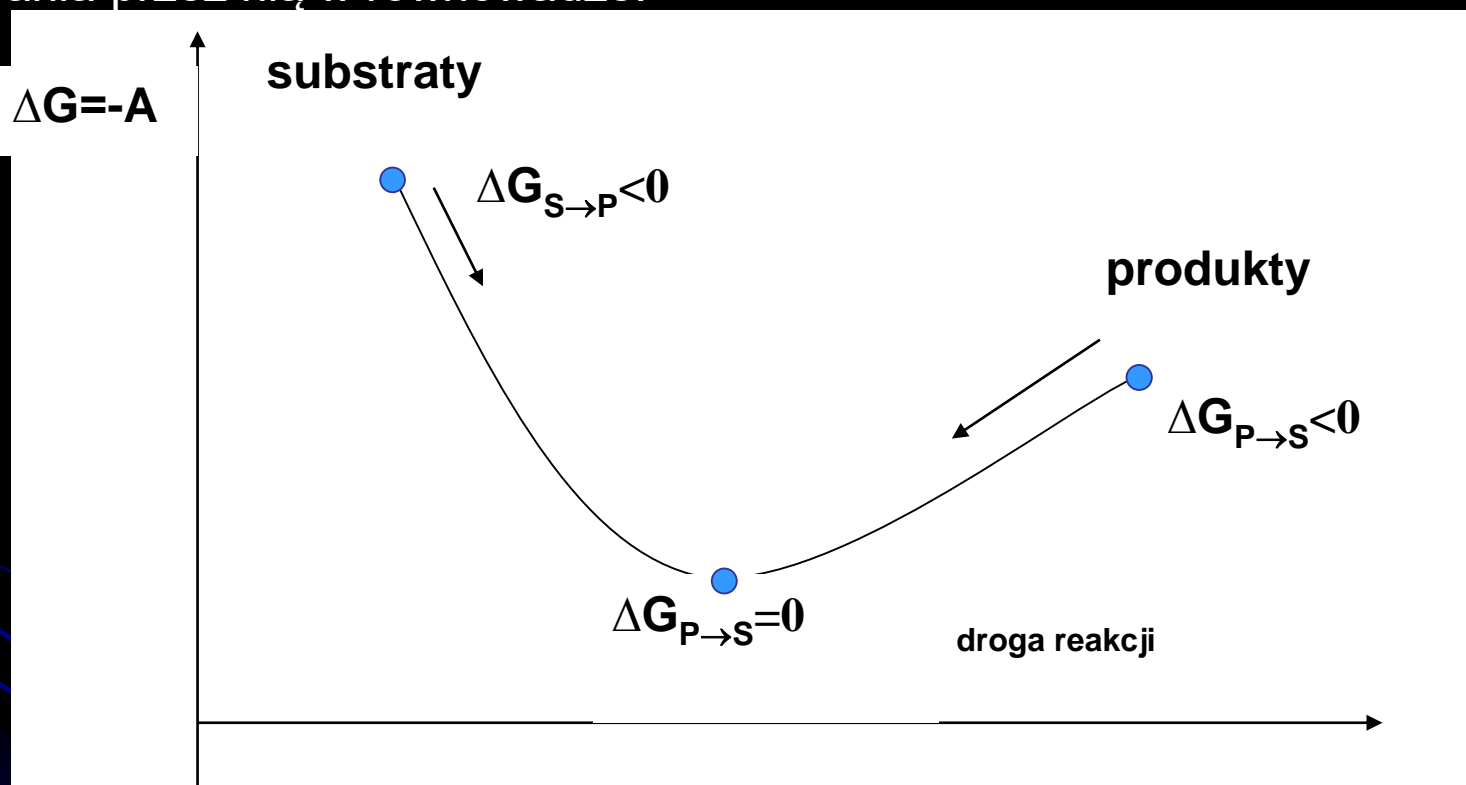
2.6.6. Reguła Le Chatelier-Browna

2.6.7. Ilościowa analiza stanu równowagi



RÓWNOWAGA CHEMICZNA

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

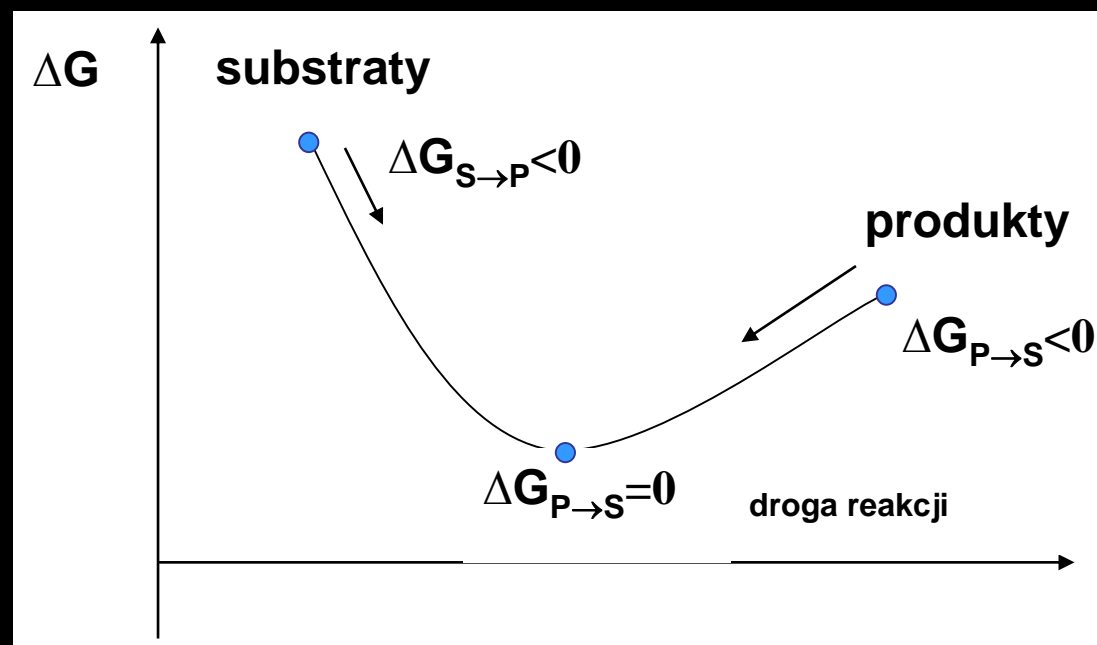
$\Delta G < 0 \rightarrow$ odwrotny proces jest samorzutny

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

RÓWNOWAGA CHEMICZNA

Wnioski:

- procesy przebiegają w kierunku wywołującym taką zmianę wartości parametrów układu, która pociąga za sobą zmniejszanie wartości entalpii swobodnej
- w przypadku osiągnięcia chwilowych wartości parametrów prowadzących do dodatniej wartości entalpii swobodnej proces przestaje przebiegać, a spontaniczny staje się proces odwrotny
- jakakolwiek zmiana któregokolwiek z parametrów układu będącego w stanie równowadze powoduje taką reakcję układu, aby zniwelować działanie bodźca i umożliwić powrót do stanu równowagi – reguła przekory Le Châtelier'a



Potencjał chemiczny

POTENCJAŁ CHEMICZNY DLA UKŁADÓW RZECZYWISTYCH

potencjał chemiczny jest funkcją składnika oraz roztworu:

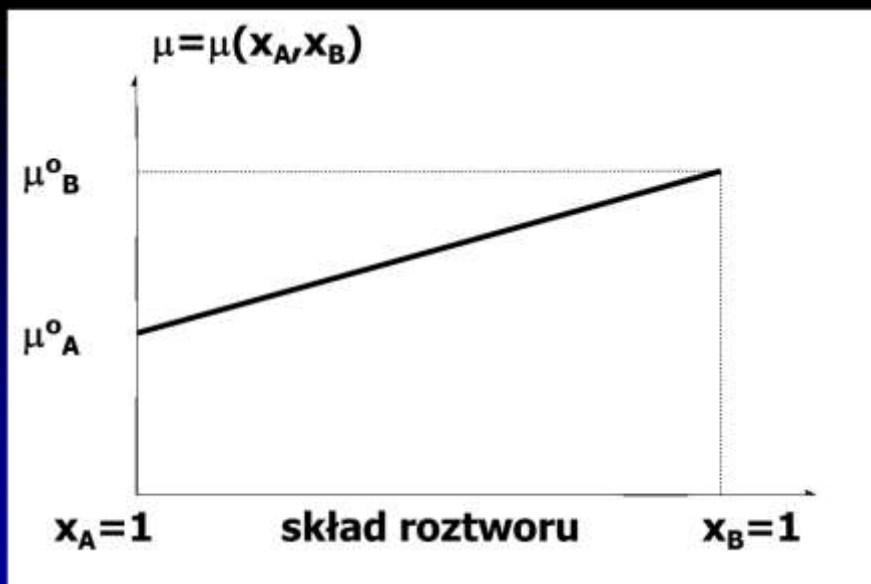
$$\mu_i(T, p, n_i) = \mu_i^{\circ}(T, p) + \mu_i^m(T, p, n_i)$$

Dla idealnego roztworu:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln x_i$$

ułamek molowy:

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



aktywność:

$$a_i = x_i \gamma_i$$

RÓWNOWAGA CHEMICZNA

PRAWO DZIAŁANIA MAS

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

$$a_i = x_i \gamma_i \quad \left| \quad x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \right.$$

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
te oznaczenia

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

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

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)

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$



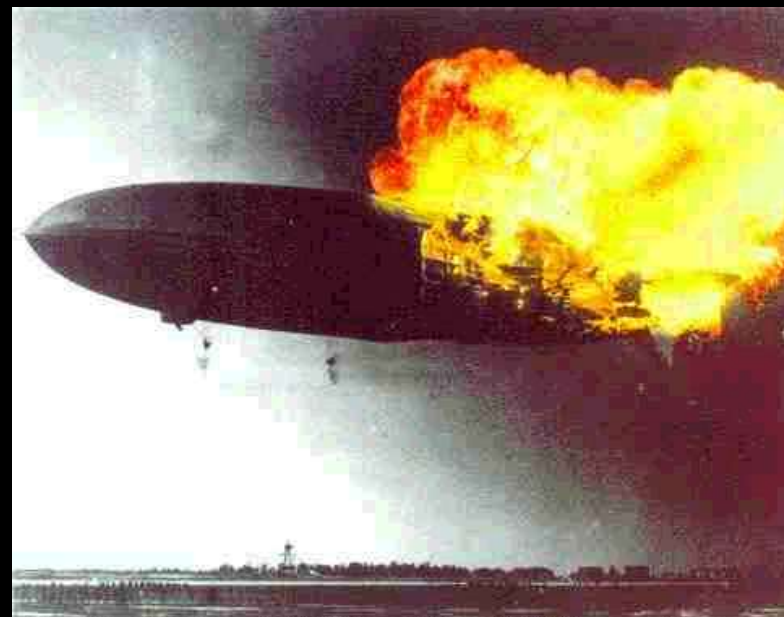
$$\Delta G^{\circ} = - 228 \text{ kJ}$$

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

• **Lek + Enzym = Kompleks Lek-Enzym**

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

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



Wypadek sterowca Hindenberg

RÓWNOWAGA CHEMICZNA

IZOBARA VAN'T HOFFA

ZALEŻNOŚĆ STAŁEJ RÓWNOWAGI OD TEMPERATURY

Równanie izobary (van't Hoffa)

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

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

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.

RÓWNOWAGA CHEMICZNA

IZOTERMA VAN LAARA-PLANCKA

ZALEŻNOŚĆ STAŁEJ RÓWNOWAGI OD CIŚNIENIA

korzystając z równania Gibbsa-Helmholtza uzyskuje się analogicznie zależność ciśnieniową:

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

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

RÓWNOWAGA CHEMICZNA

REGUŁA PRZEKORY LE CHATELIERA-BROWNA (1887)

Zależność stałej równowagi od temperatury zależy od efektu cieplnego reakcji

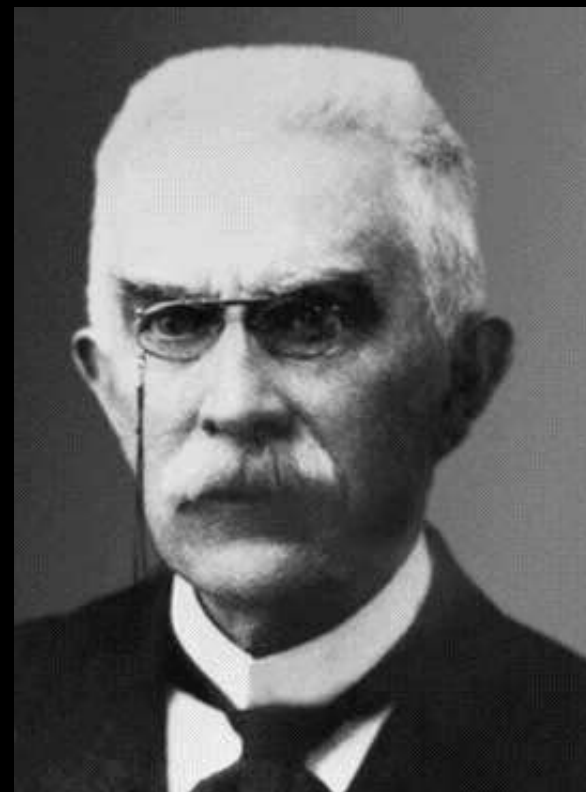
$$\Delta H_r^o < 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_p < 0$$

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

Zależność stałej równowagi od ciśnienia zależy od efektu objętościowego reakcji

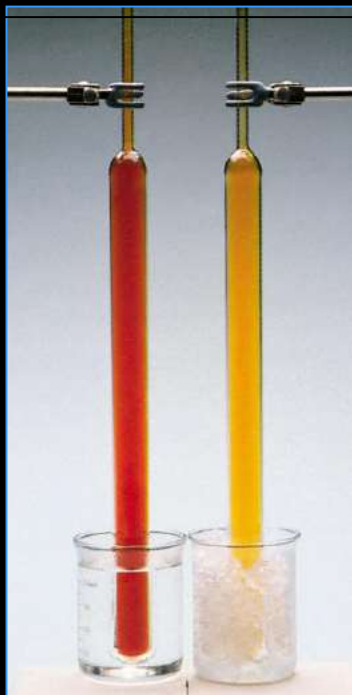
$$\Delta V_r^o < 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p} \right)_T > 0$$

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



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

RÓWNOWAGA CHEMICZNA



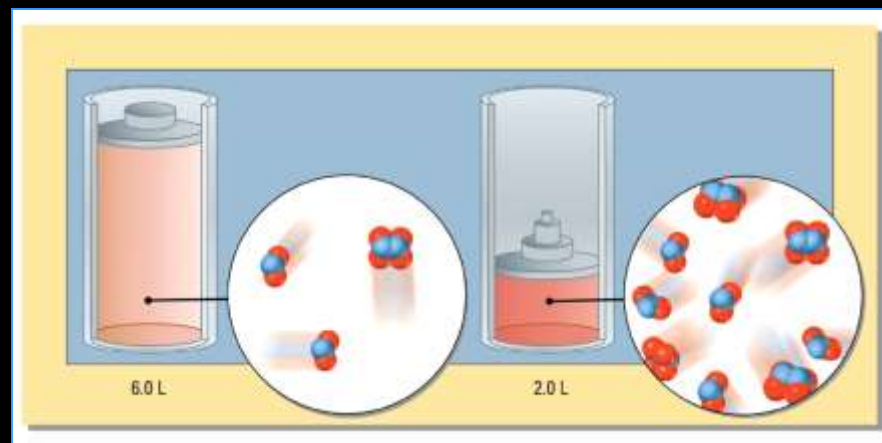
Co powiesz o energetyce reakcji, którą zademonstrowano obok?



bezbarwny

brunatny

Co powiesz o wpływie ciśnienia na tę reakcję?”



Układ $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ w różnych temperaturach.

Od lewej: -196 , 0 , 23 , 35 i 50°C .

Ze spadkiem temperatury stopień dimeryzacji rośnie.