

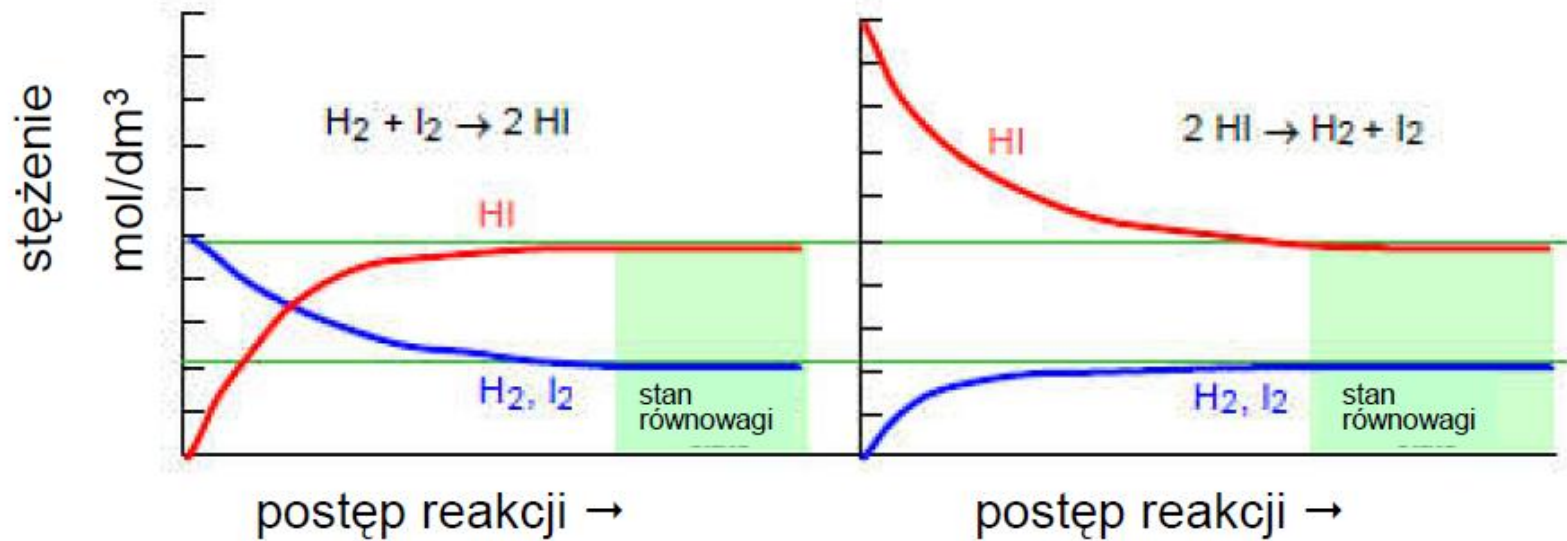
Wykład 10

Równowaga chemiczna

**REAKCJA CHEMICZNA JEST W RÓWNOWADZE, GDY
NIE STWIERDZAMY TENDENCJI DO ZMIAN ILOŚCI
(STĘŻEŃ) SUBSTRATÓW ANI PRODUKTÓW
RÓWNOWAGA CHEMICZNA JEST RÓWNOWAGĄ
DYNAMICZNĄ**

W rzeczywistości wszystkie reakcje są odwracalne, jednak w niektórych przypadkach stężenia produktów w stanie równowagi są niemierzalnie małe, wtedy reakcję nazywamy **nieodwracalną**. Reakcja **odwracalna** i reakcja **nieodwracalna** to pojęcia praktyczne.

Stan równowagi nie zależy od tego, czy układ zbliża się do niego od strony substratów, czy od strony produktów. Zależy natomiast od temperatury w jakiej przebiega reakcja.



Stała równowagi

Stała równowagi K opisuje stan równowagi odwracalnych reakcji chemicznych.

Stała ta jest równa ilorazowi reakcji w stanie doskonałej równowagi, t.j. w sytuacji gdy szybkość reakcji w kierunku od substratów do produktów i od produktów do substratów jest dokładnie taka sama.

Dla reakcji:



wyrażenie na stałą równowagi K ma postać:

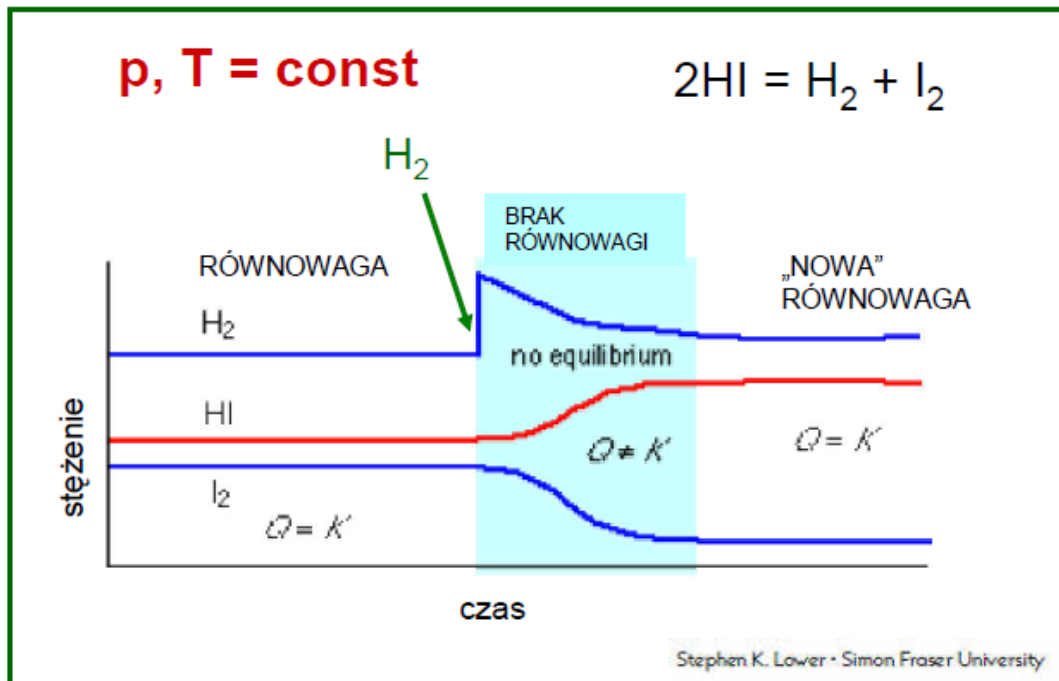
$$K = \frac{[\text{C}]^p [\text{D}]^q}{[\text{A}]^m [\text{B}]^n}$$

gdzie nawiasy kwadratowe oznaczają stężenia molowe w przypadku roztworów lub molowe ciśnienia cząstkowe w przypadku gazów w stanie idealnej równowagi.

Zasada le Chatelier (reguła przekory)

Zasada le Châtelier: Jeżeli w układzie reakcyjnym znajdującym się w równowadze zmieni się **liczba moli składników**, temperatura lub ciśnienie reakcji przebiegnie w kierunku minimalizującym te zmiany.

PRZYKŁAD 1



$$Q = \frac{a_{\text{H}_2} a_{\text{I}_2}}{a_{\text{HI}}^2}$$

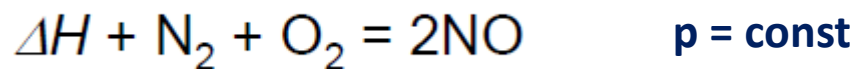
$$K = \left(\frac{(a_{\text{H}_2})_{\text{równ}} (a_{\text{I}_2})_{\text{równ}}}{(a_{\text{HI}}^2)_{\text{równ}}} \right) \equiv$$

$$\equiv \left(\frac{a_{\text{H}_2} a_{\text{I}_2}}{a_{\text{HI}}^2} \right)_{\text{równ}}$$

Stan równowagi nie zależy od tego, czy układ zbliża się do niego od strony substratów, czy od strony produktów. Zależy natomiast od temperatury w jakiej przebiega reakcja.

PRZYKŁAD 2

Potraktujmy ciepło reakcji jako jeden z reagentów, np. substrat w reakcji endotermicznej



$$T_1 < T_2$$

Gdy $T \nearrow$ $\text{N}_2 \searrow$ $\text{O}_2 \searrow$ oraz $\text{NO} \nearrow$

Zatem w wyższej temperaturze ustali się nowy stan równowagi

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} + \text{const}$$

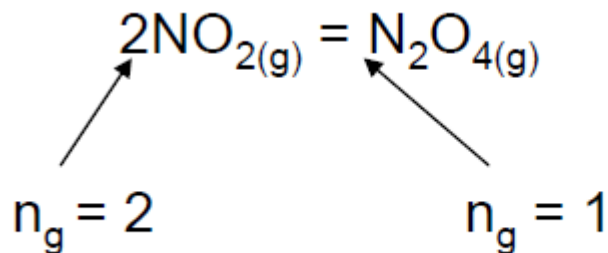
izobara van.t Hoffa

Zasada Le Chatelier

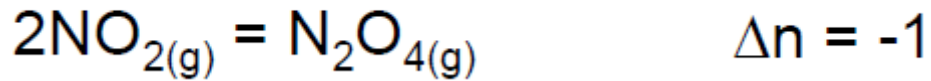
Przykład 3. Wzrost ciśnienia przy stałej temperaturze powoduje zmniejszenie objętości. Przeciwdziałanie układu polega na zwiększeniu ilości produktu (N_2O_4) kosztem zmniejszenia ilości substratu (NO_2), bowiem 1 mol gazu zajmuje mniejszą objętość niż 2 mole gazu i dzięki temu ciśnienie się zmniejszy.

$T = \text{const}$

$p \nearrow$



Przykład 3 c.d.



$$K_p = \left(\frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} \right)_{\text{równowaga}} = \left(\frac{x_{\text{N}_2\text{O}_4} p}{(x_{\text{NO}_2} p)^2} \right)_{\text{równowaga}} = \frac{x_{\text{N}_2\text{O}_4}}{x_{\text{NO}_2}^2} \frac{1}{p}$$

$$K_p = K_x \frac{1}{p}$$

$T = \text{const}$ i p rośnie $\Rightarrow K_x$ rośnie, ale $K_p = \text{const}$

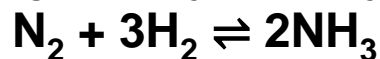
UWAGA: $p_i = p_i/p_0$ oraz $p = p/p_0$

Zasada Le Chatelier

•**Przykład 4.** Woda nasycona [dwutlenkiem węgla](#) pod ciśnieniem (np. [woda mineralna](#)): po otwarciu naczynia ciśnienie p dwutlenku węgla nad roztworem gwałtownie spada – układ przeciwdziała zmianie wydzielając z roztworu gazowy dwutlenek węgla (po ponownym zamknięciu naczynia ustala się nowy stan równowagi).

$$K(T) = \frac{p_{CO_2(g)}}{[CO_2(aq)]}$$

•Reakcja syntezy amoniaku z wodoru i azotu ([proces Habera](#)): produkty (gazowe) mają dwukrotnie mniejszą objętość niż substraty z których powstają i wzrost ciśnienia (powodujący zmniejszenie objętości układu) faworyzuje stan równowagi reakcji z mniejszą ilością cząsteczek gazowych:

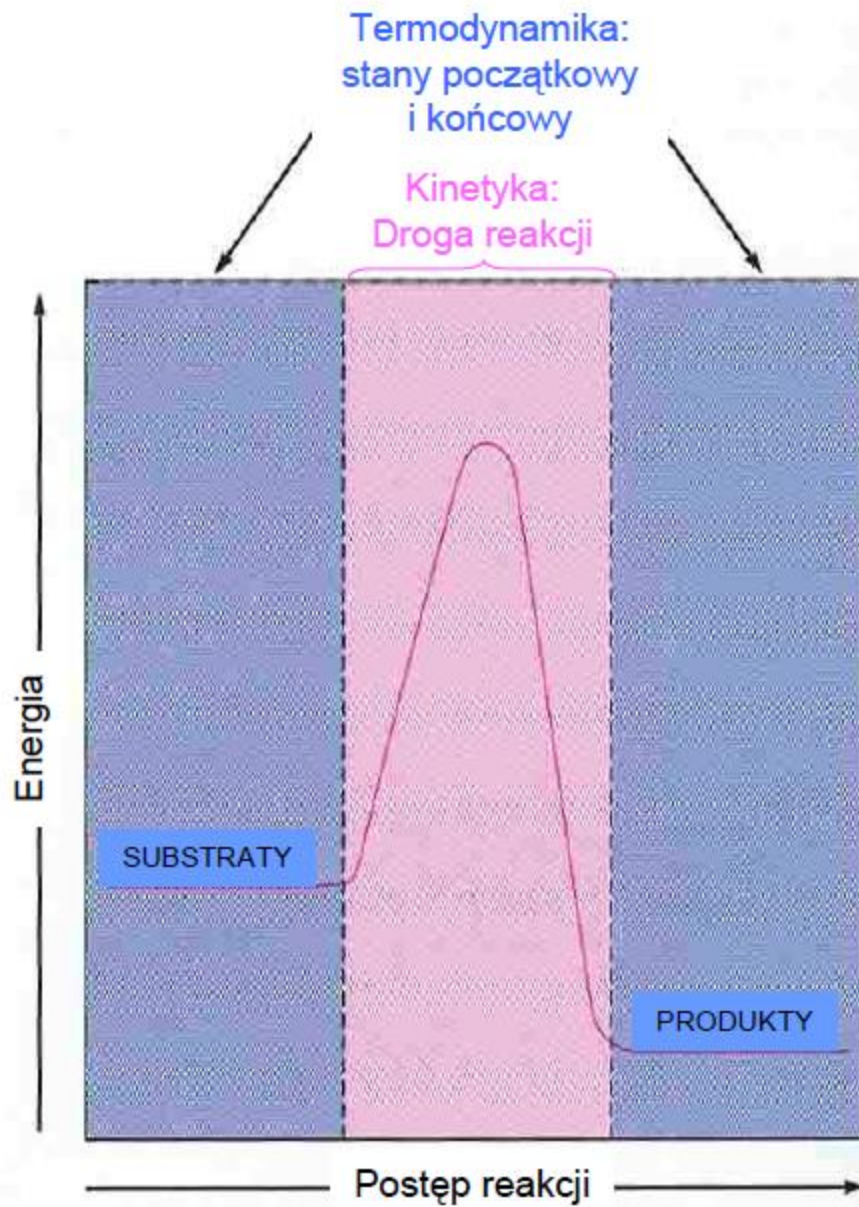


$$K(T) = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2}p_{H_2}^3}$$

Zależność stałej równowagi od temperatury

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} + \text{const}$$

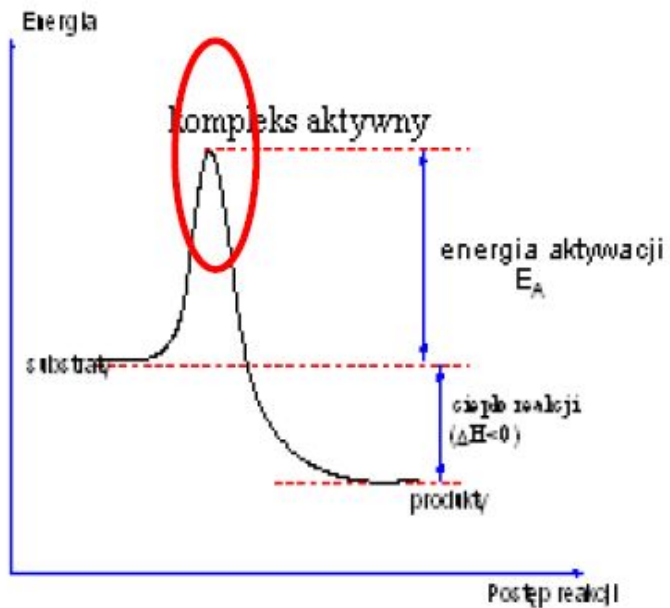
izobara van.t Hoffa



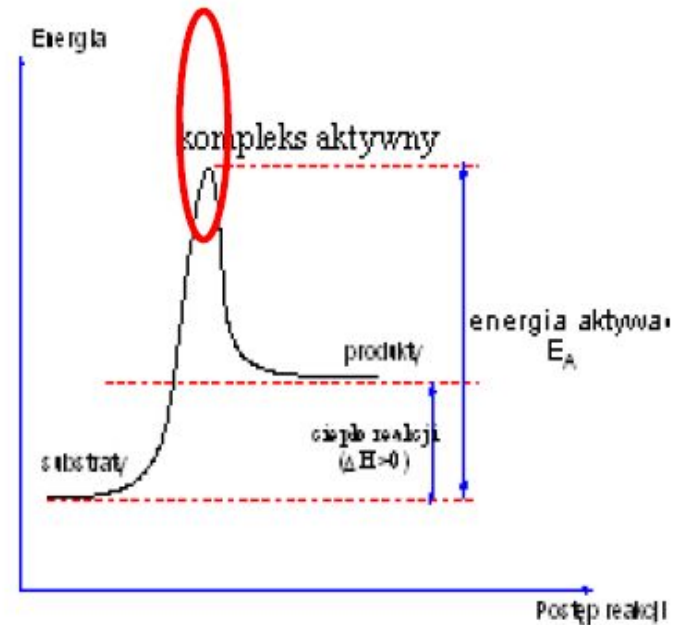
Zastosowania spektroskopii femtosekundowej

„fotografowanie reakcji chemicznych”

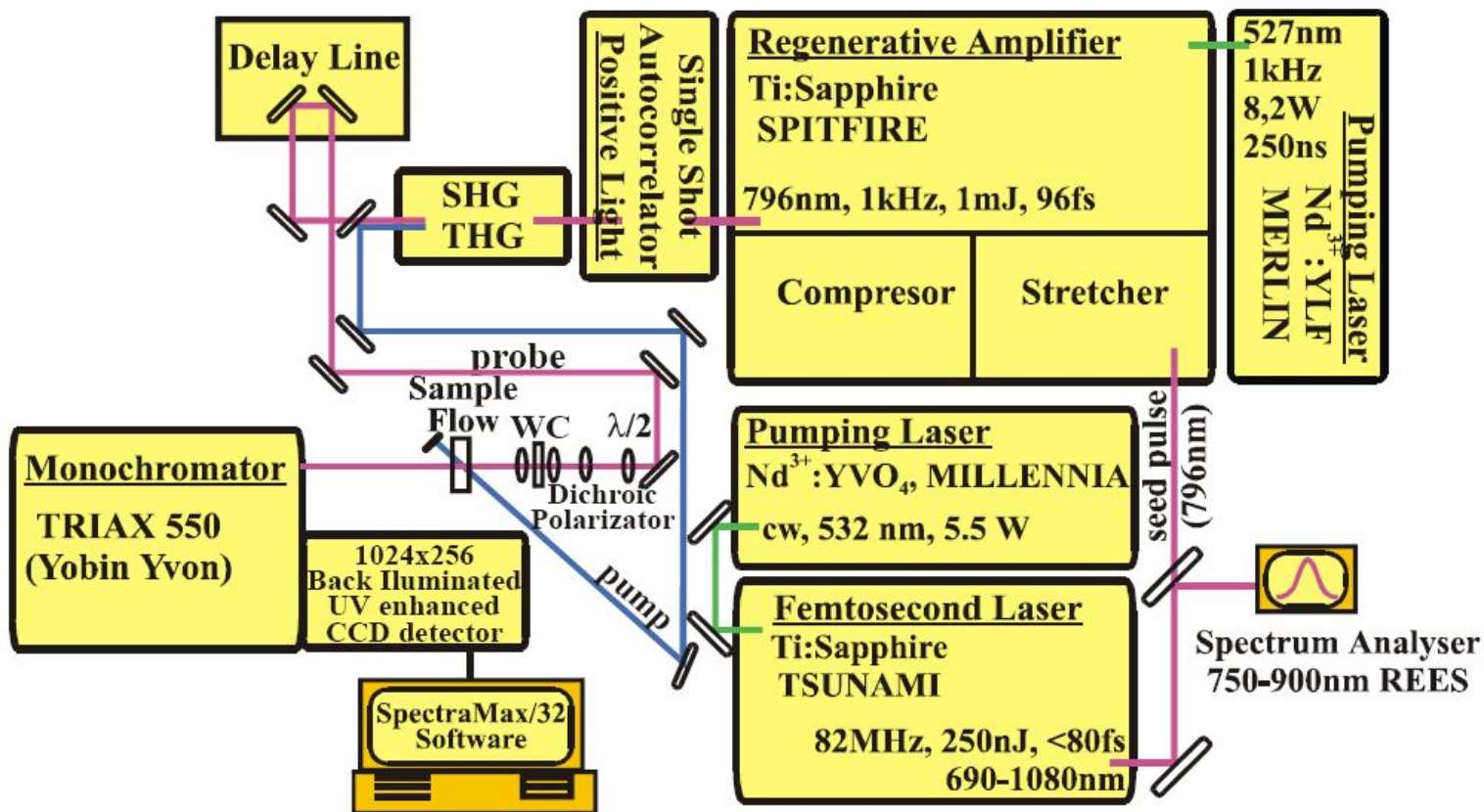
Reakcja egzotermiczna



Reakcja endotermiczna



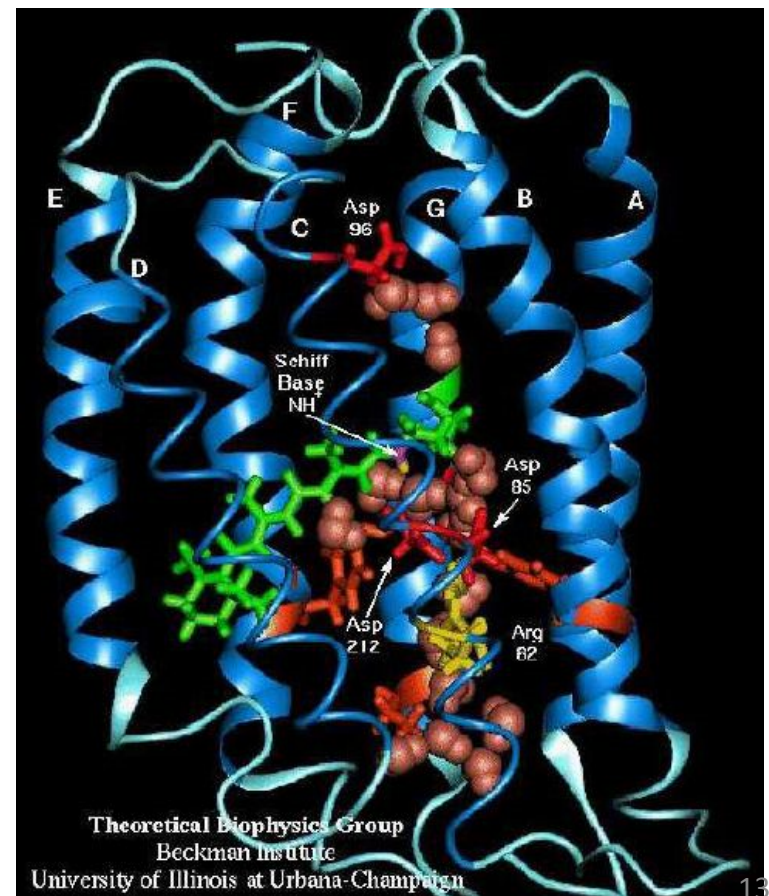
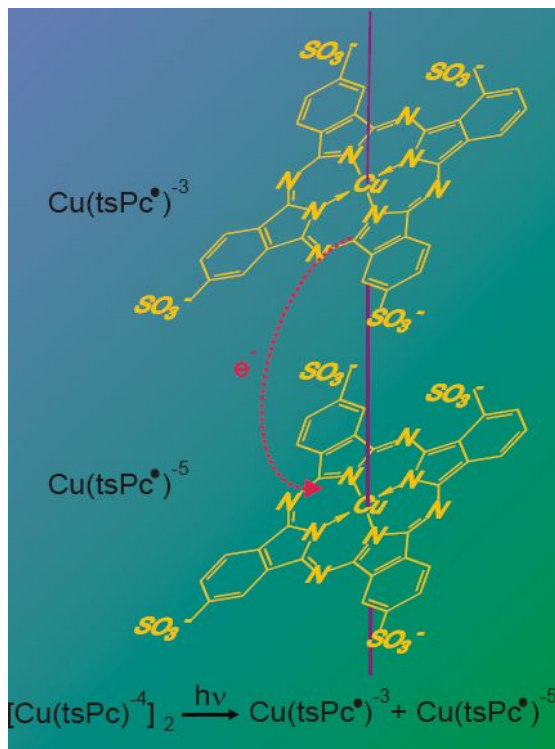
Femtosekundowa absorpcja UV/VIS/IR, metoda pump-probe



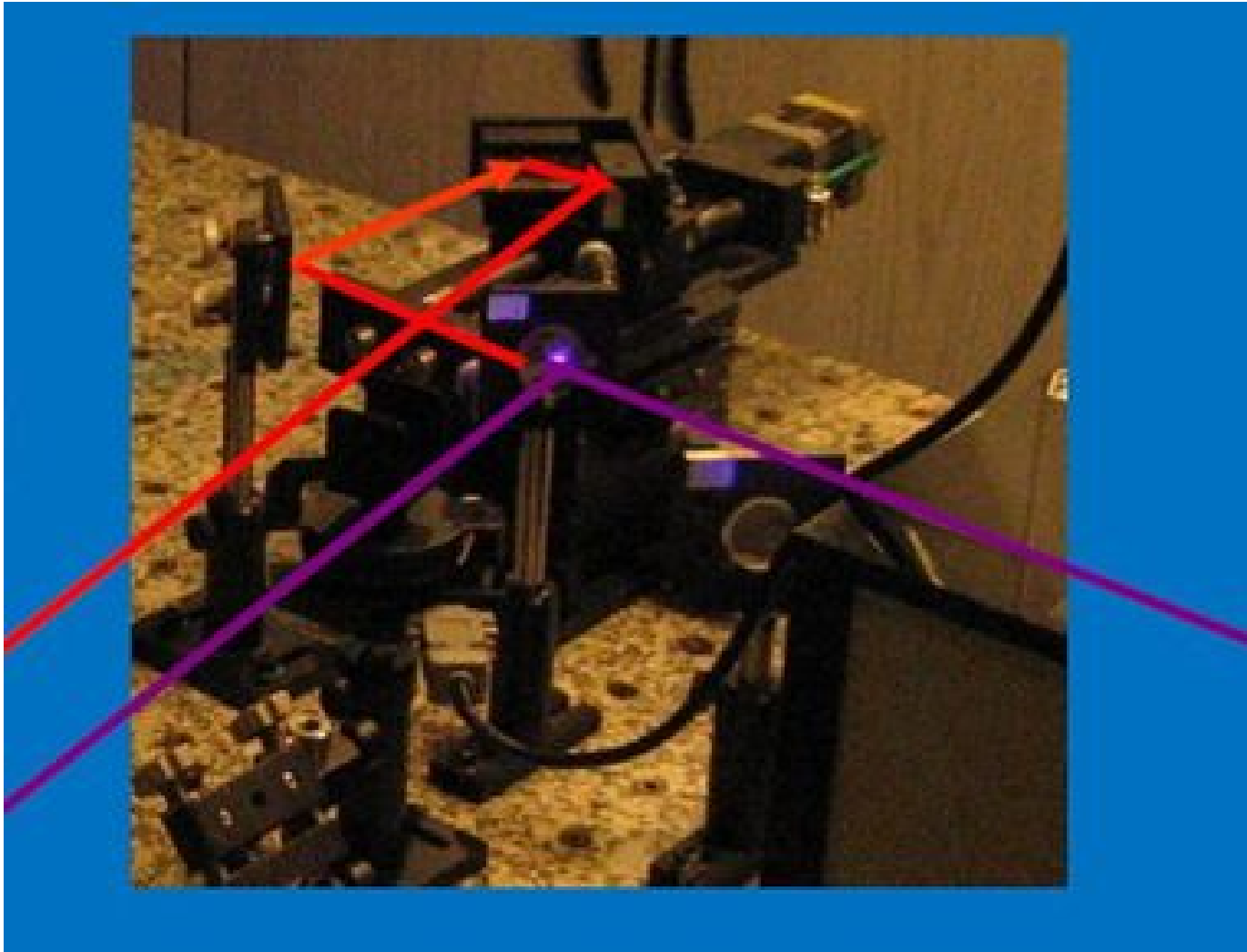
Badania procesów ultraszybkich :

-Fotochemia fotouczulaczy stosowanych w terapii PDT

-Fotocykl bakteriorodopsyny



Metoda pump-probe



ENTALPIA SWOBODNA

$$G = H - T \cdot S \qquad \Delta G = \underbrace{\Delta H}_{\text{czynnik entalpowy}} - \underbrace{\Delta(T \cdot S)}_{\text{czynnik entropowy}}$$

ΔG jest miarą tej części energii zawartej w układzie, którą można zamienić na pracę użyteczną

W stałej temperaturze ($T = \text{const}$)

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

W stałej temperaturze i przy stałym ciśnieniu ($T = \text{const}$, $p = \text{const}$)

$$\frac{\Delta G}{T} = -\Delta S$$

Entalpia H (przypomnienie)

Definicja entalpii $H=U+pV$

Jeśli układ wymienia z otoczeniem tylko pracę objętościową, to z *pierwszej zasady termodynamiki* wynikają dwie zasady sformułowane na podstawie wyników doświadczeń i znane jako prawa Hessa:

- Ciepło reakcji zachodzących w warunkach izobarycznych (pod stałym ciśnieniem) jest równe entalpii reakcji i nie zależy od drogi

$$q = \Delta H \quad (dH = dU + pdV + Vdp) \longrightarrow$$

- ($dH = dU + pdV = q$, bo $dU = q + w = q - pdV$)
- Ciepło reakcji zachodzących w warunkach izochorycznych (w stałej objętości) jest równe energii wewnętrznej reakcji i nie zależy od drogi

$$q = \Delta U$$

Entalpia swobodna i potencjał chemiczny

W stałej temp. i przy stałym ciśnieniu ($T = \text{const}$, $p = \text{const}$):

$\Delta G < 0$ układ jest zdolny do ..., lub w trakcie przemiany samorzutnej

$\Delta G = 0$ układ jest w równowadze

$\Delta G > 0$ układ jest niezdolny do przemiany samorzutnej, można na nim wymusić przemianę (niesamorzutną)

Molowa entalpia swobodna (lub **cząstkowa molowa entalpia swobodna** dla układów wieloskładnikowych) nosi nazwę **potencjału chemicznego**, μ i jest zdefiniowana następująco:

$$\left(\frac{\delta G}{\delta n} \right)_{p,T} = \mu \quad \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{p,T, n_{j \neq i}} = \mu_i \quad \text{odpowiednio dla układów jedno- i wieloskładnikowych}$$

Entalpia swobodna i potencjał chemiczny

Potencjał chemiczny jest funkcją ciśnienia (cząstkowego) lub stężenia:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \qquad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i$$

a dla układów rzeczywistych jest funkcją aktywności:

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

Z definicji potencjału chemicznego wynika:

$$G_i = n_i \cdot \mu_i = n_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i)$$

$$G_{ukł} = \sum_i (n_i \cdot \mu_i)$$

Entalpia swobodna układu wieloskładnikowego

$$G_i = n_i \cdot \mu_i = n_i(\mu_i^0 + RT \ln a_i)$$

$$G_{ukł} = \sum_i (n_i \cdot \mu_i) = \sum_i n_i(\mu_i^0 + RT \ln a_i) = \sum_i n_i \mu_i^0 + \sum_i n_i RT \ln a_i$$

jeżeli oznaczymy

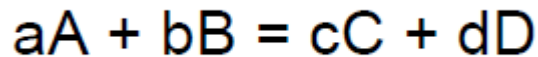
$$G_{ukł}^0 = \sum_i n_i \mu_i^0$$

$$G_{ukł} = G_{ukł}^0 + \sum_i n_i RT \ln a_i$$

G^0 – standardowa entalpia swobodna

Entalpia swobodna reakcji

$$\Delta G_r = G_{prod} - G_{substr}$$



$$(1) \quad \Delta G_r = \underbrace{(cG_C + dG_D)}_{G_{prod}} - \underbrace{(aG_A + bG_B)}_{G_{substr}}$$

$$G_A = a \cdot \mu_A = a \cdot (\mu_A^0 + RT \ln a_A) \quad (\text{analogicznie dla reagentów B, C i D})$$

Po podstawieniu do **(1)** otrzymujemy:

$$\Delta G_r = c(\mu_C^0 + RT \ln a_C) + d(\mu_D^0 + RT \ln a_D) - \{a(\mu_A^0 + RT \ln a_A) + b(\mu_B^0 + RT \ln a_B)\}$$

i po uporządkowaniu:

Entalpia swobodna reakcji

$$\Delta G_r = \underbrace{c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0}_{\Delta G_r^0} + dRT \ln a_D + cRT \ln a_C - aRT \ln a_A - bRT \ln a_B$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

$$\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = Q$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q$$

Standardowa entalpia swobodna reakcji

w stanie równowagi $\Delta G = 0$ oraz $Q_{\text{równ}} = K$ a zatem

$$0 = \Delta G_r^0 + RT \ln \left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right)_{\text{równ}} = Q_{\text{równ}} = K$$

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_a$$

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K}$$

Stała równowagi reakcji

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_a \quad K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

$$K_c = \left(\frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} \right)_{\text{równowaga}}$$

$$K = \prod (c_i^{v_i})_{\text{równowaga}} \quad c_i \equiv \frac{c_i}{1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}}$$

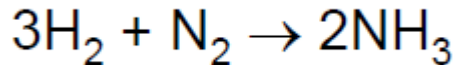
$$K_p = \left(\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right)_{\text{równowaga}}$$

$$K = \prod (p_i^{v_i})_{\text{równowaga}} \quad p_i \equiv \frac{p_i}{p_0}$$

Stała równowagi reakcji

- Przykład 5:** (a) Oblicz stałą równowagi syntezy amoniaku w temp. 298 K;
(b) Napisz wyrażenie na termodynamiczną stałą równowagi tej reakcji;
(c) Napisz wyrażenie na ciśnieniową stałą równowagi tej reakcji.

(a) Równanie reakcji: $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$
Standardowa molowa entalpia reakcji



$$\Delta G^0 = 2\Delta_{\text{tw}}G^0(\text{NH}_3) - [3\Delta_{\text{tw}}G^0(\text{H}_2) + \Delta_{\text{tw}}G^0(\text{N}_2)]$$

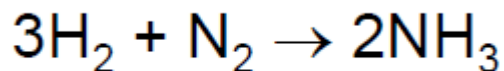
$$\Delta G^0 = 2 \cdot (-16,5 \text{ kJ/mol})$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{2 \cdot (-16500 \text{ J/mol})}{8,31 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \cdot 298 \text{ K}} = 13,3$$

$$K = e^{13,3} = 6 \cdot 10^5$$

Stała równowagi reakcji

Przykład 5 cd.

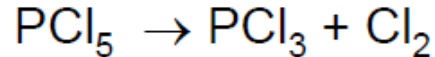


$$K_a = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{H}_2}^3 a_{\text{N}_2}}$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p_0}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_0}\right)^3 \frac{p_{\text{N}_2}}{p_0}} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 (p_0)^2}{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{N}_2}} = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{H}_2}^3 x_{\text{N}_2}} \left(\frac{p_0}{p}\right)^2$$

Stała równowagi reakcji

Przykład 6: Czy w mieszaninie zawierającej PCl_3 ($\Delta G_f^\circ = -267,8 \text{ kJ/mol}$), PCl_5 ($\Delta G_f^\circ = -305,0 \text{ kJ/mol}$) i Cl_2 , w której ciśnienia cząstkowe składników wynoszą odpowiednio 0,1; 0,2 i 0,05 atm zachodzić będzie w temp. 298 K dysocjacja PCl_5 ?



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ(\text{PCl}_3) + \Delta G^\circ(\text{Cl}_2) - \Delta G^\circ(\text{PCl}_5) = -267,8 + 0 - (-305,0) = 37,2 \text{ kJ/mol}$$

$$Q = \frac{\frac{P_{\text{PCl}_3}}{p^\circ} \frac{P_{\text{Cl}_2}}{p^\circ}}{\frac{P_{\text{PCl}_5}}{p^\circ}} = \frac{P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} \frac{1}{p^\circ} = \frac{0,1 \text{ atm} \cdot 0,05 \text{ atm}}{0,2 \text{ atm}} \frac{1}{1 \text{ atm}} = 0,03$$

I. Sprawdzamy znak ΔG

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K}$$

$$\Delta G = 37200 \frac{\text{J}}{\text{mol}} + 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} 298 \text{ K} \ln 0,03 = 28065 \frac{\text{J}}{\text{mol}} > 0$$

Stała równowagi reakcji

Przykład 6 cd.

II. Obliczamy stałą równowagi, K_p i porównujemy ją z ilorazem reakcji, Q

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{37200 \frac{J}{mol}}{8,31 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 298K} = -15$$

$$K = e^{-15} = 3 \cdot 10^{-7} \quad \langle \quad Q = 0.03$$

Zatem proces będzie przebiegać w kierunku osiągnięcia stanu równowagi, czyli zmniejszania ilorazu reakcji \longrightarrow reakcja przebiegnie w kierunku powstawania PCl_5

Stała równowagi

$$K_a = \prod (a_i^{v_i})_{\text{równowaga}}$$

$$K_p = \prod (p_i^{v_i})_{\text{równowaga}}$$

$$K_c = \prod (c_i^{v_i})_{\text{równowaga}}$$

$$p_i \equiv \frac{P_i}{P_0} = \frac{P_i}{10^5 \frac{N}{m^2}}$$

$$c_i \equiv \frac{C_i}{C_0} \equiv \frac{C_i}{1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}}$$

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

Stała równowagi

Z logarytmicznej zależności między stałą równowagi, K a swobodną entalpią standardową wynika:

1. Jeżeli stechiometryczne równanie reakcji: $aA + bB = cC + dD$ (a)

pomnożymy przez dowolną liczbę k : $k_aA + k_bB = k_cC + k_dD$ (b)

to stała równowagi reakcji (b) jest k -tą potęgą stałej równowagi reakcji (a)

czyli: $K(b) = [K(a)]^k$

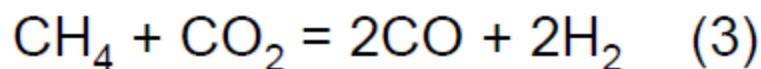
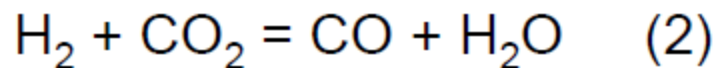
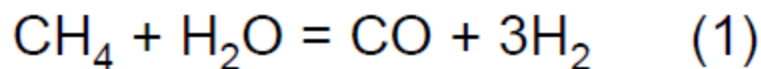
$$(1) \quad H_2 \Leftrightarrow 2H \quad K_p(1) = \left\{ \frac{(p_H)^2}{p_{H_2}} \frac{1}{p_0} \right\}_{\text{równ}}$$

$$(2) \quad \frac{1}{2}H_2 \Leftrightarrow H \quad K_p(2) = \left\{ \frac{p_H}{(p_{H_2})^{1/2}} \frac{1}{(p_0)^{1/2}} \right\}_{\text{równ}} = (K_p(1))^{1/2}$$

$$(3) \quad 2H \Leftrightarrow H_2 \quad K_p(3) = \left\{ \frac{p_{H_2}}{(p_H)^2} p_0 \right\}_{\text{równ}} = (K_p(1))^{-1}$$

Stała równowagi

2. Jeżeli równanie stechiometryczne reakcji można przedstawić jako sumę (różnicę) stechiometrycznych kilku reakcji, to stała równowagi tej reakcji jest równa iloczynowi (ilorazowi) stałych równowagi reakcji składowych.

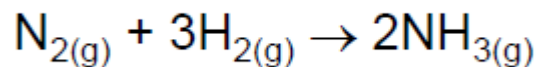


$$K_p(3) = K_p(1) \cdot K_p(2) \quad (4)$$

Napisz wyrażenia na stałe równowagi reakcji (1) oraz (2) i wykaż, że Zależność (4) jest prawdziwa

Ciśnienie równowagowe

Przykład 9a: Oblicz (cząstkowe) ciśnienia równowagowe reagentów w reakcji syntezy amoniaku, wiedząc, że (cząstkowe) ciśnienia początkowe azotu, wodoru i amoniaku wynoszą odpowiednio 1, 3 oraz 0 bar. Reakcja przebiega w stałej objętości, a jej stała równowagi w temp. 298 K wynosi $K_p = 977$



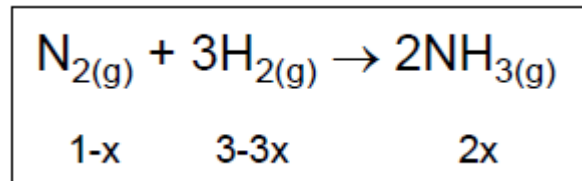
Reagenty	N_2	H_2	NH_3
Początkowe ciśnienia cząstkowe, p_i / p^0	1	3	0
Zmiany ciśnienia, aby osiągnąć stan równowagi, p_i / p^0	-x	-3x	+2x
Ciśnienia cząstkowe w stanie równowagi, p_i / p^0	1-x	3-3x	2x

Przykład 9a cd.

Przykład 9a cd.

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

równ



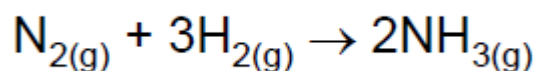
Ponieważ $p = nRT/V$, to dla $T, V = \text{const}$ mamy $p \sim n$.

$$K = \frac{(2x)^2}{(1-x)(3-3x)^3} = 977$$



Stąd ~~$x_1 = 1,12$~~ , $x_2 = 0,895$

Ciśnienie równowagowe



Reagenty	N_2	H_2	NH_3
Początkowe ciśnienia cząstkowe, p_i/p^0	1	3	0
Zmiany ciśnienia, aby osiągnąć stan równowagi, p_i/p^0	-x	-3x	+2x
Ciśnienia cząstkowe w stanie równowagi, p_i / p^0	1-x 1-0,895 = 0,105	3-3x 3-3·0,895 = 0,315	2x 2·0,895 = 1,79

Ciśnienie równowagowe

Przykład 9b: Jak zmieni się skład równowagowy, jeżeli do mieszaniny równowagowej opisanej w **Przykładzie 9a** wprowadzi się szybko taką ilość N_2 , aby jego ciśnienie cząstkowe wzrosło o 1 bar?

W wyniku opisanej wyżej operacji iloraz reakcji wyniesie

$$Q = \frac{(1,79)^2}{(1,105)(0,315)^3} = 93 < K = \frac{(1,79 + 2x_1)^2}{(1,105 - x_1)(0,315 - 3x_1)^3} = 977$$

Reagenty	N_2	H_2	NH_3
Początkowe ciśnienia cząstkowe/bar	1,105	0,315	1,79
Zmiany ciśnienia, aby osiągnąć nowy stan równowagi/bar	$-x_1$	$-3x_1$	$+2x_1$
Ciśnienia cząstkowe w stanie równowagi/bar	$1,105 - x_1$?	$0,315 - 3x_1$?	$1,79 + 2x_1$?

Stopień przemiany

Stopień przemiany (α) danej substancji definiujemy jako stosunek liczby moli tej substancji, która uległa przemianie (n) do początkowej liczby moli tej substancji (n_0).

$$\alpha = \frac{n}{n_0} \qquad n = \alpha n_0$$

Zatem znając równowagowy stopień przemiany możemy obliczyć liczbę moli substancji w stanie równowagi.

W Przykładzie 9a równowagowe stopnie przemiany wynoszą:

$$\alpha(N_2) = \frac{x}{1} = \frac{0,895}{1} = 0,895$$
$$\alpha(H_2) = \frac{3x}{3} = \frac{3 \cdot 0,895}{3} = 0,895$$

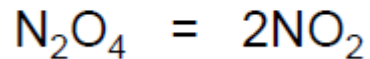
W Przykładzie 9b równowagowe stopnie przemiany wynoszą:

$$\alpha(N_2) = \frac{x_1}{1,105} = ?$$
$$\alpha(H_2) = \frac{3x_1}{0,315} = ?$$

Oblicz α

Stopień przemiany

Przykład 10: W temp. 298 K i pod ciśn. 1,013105 Pa N_2O_4 rozkłada się na NO_2 w 18,46%. Obliczyć ciśnienia cząstkowe tych gazów w stanie równowagi pod ciśnieniem 5,07104 Pa.



Reagenty	N_2O_4	NO_2
Początkowa liczba moli	n_0	0
Zmiana liczby moli podczas osiągnięcia stanu równowagi	$-\alpha n_0$	$2\alpha n_0$
Liczba moli w stanie równowagi	$n_0(1-\alpha)$	$2\alpha n_0$
Ułamki molowe w stanie równowagi	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{2\alpha}{1+\alpha}$
Ciśnienia cząstkowe w stanie równowagi	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \frac{p}{p_0}$	$\frac{2\alpha}{1+\alpha} \frac{p}{p_0}$

$$K_p = \frac{p_{NO}^2}{p_{N_2O_4}} \frac{1}{p_0}$$

Sumaryczna liczba moli w stanie równowagi:

$$n_0(1-\alpha) + 2\alpha n_0 = n_0(1+\alpha)$$

1 atm: = 101325 Pa

(I) Pod ciśn. $1,013 \cdot 10^5$ Pa ?

$p = p^0$

$$K_p = \frac{p_{NO}^2}{p_{N_2O_4}} \frac{1}{p^0} = \frac{4\alpha^2 p}{(1+\alpha)(1-\alpha)p^0} = \frac{4\alpha^2 p}{(1-\alpha^2)p^0}$$

$$K_p = \frac{4 \cdot (0,1846)^2}{1 - (0,1846)^2} = 0,141$$

$$0,141 = \frac{4\alpha^2 p}{(1-\alpha^2)p^0}$$

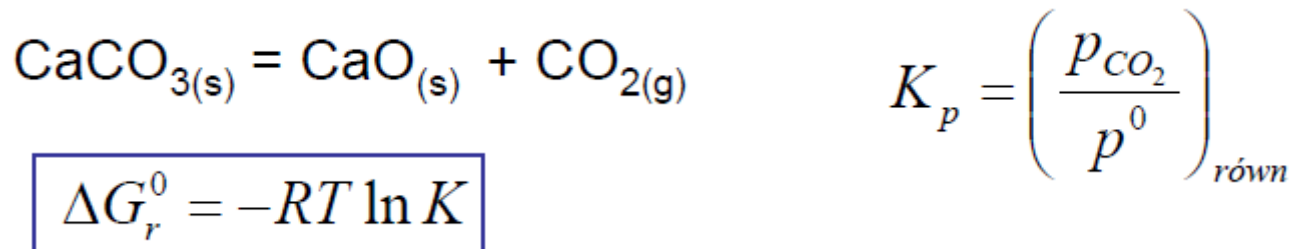
$$0,141 = \frac{4\alpha^2 \cdot 5,07 \cdot 10^4}{(1-\alpha^2) \cdot 1,013 \cdot 10^5}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{0,141}{2,141}} = 0,257$$

$$p_{N_2O_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} p = \frac{0,743}{1,257} \cdot 5,07 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

Ciśnienie równowagowe w układach heterogenicznych

Przykład 11: Oblicz normalną temperaturę rozkładu (czyli temperaturę, w której rozkład staje się samorzutny pod ciśnieniem 10^5 Pa) węglanu wapnia wiedząc, że dla tej reakcji $\Delta H^0 = 178 \text{ kJ mol}^{-1}$ oraz $\Delta S^0 = 161 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.



$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 178000 \text{ [J mol}^{-1}] - T \text{ [K]} \cdot 161 \text{ [J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$$

$$178000 = T \text{ [K]} \cdot 161$$

$$T \text{ [K]} = 1106 \text{ K}$$

W temp. 1106 K $\Delta G^0 = 0$, czyli $K_p = 1$, czyli $p(\text{CO}_2) = p^0$

Stała równowagi

Wpływ temperatury

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S$$

Założenie: $\Delta_r H$ i $\Delta_r S$ nie zależą od T

W temperaturze T_1 mamy:

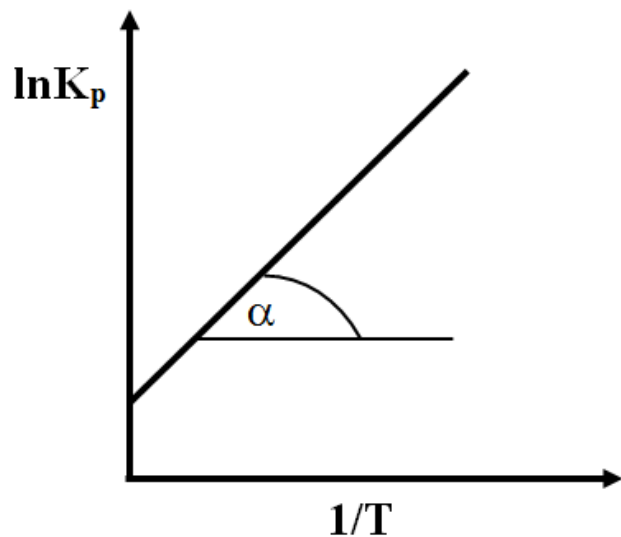
$$(1) \quad \ln K_1 = -\frac{\Delta_r G^0}{RT_1} = -\frac{\Delta_r H}{RT_1} + \frac{\Delta_r S}{R}$$

W temperaturze T_2 mamy:

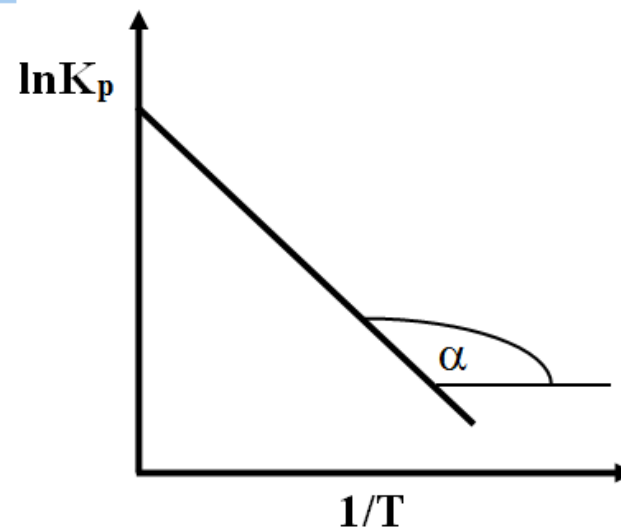
$$(2) \quad \ln K_2 = -\frac{\Delta_r G^0}{RT_2} = -\frac{\Delta_r H}{RT_2} + \frac{\Delta_r S}{R}$$

$$(2) - (1): \quad \ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

izobara van't Hoffa



Dla $\Delta H < 0$ (reakcja egzotermiczna)
 $a > 0$ i $\ln K_p = f(1/T)$ jest funkcją
 rosnącą, czyli gdy $T \uparrow$ to $K_p \downarrow$



Dla $\Delta H > 0$ (reakcja endotermiczna)
 $a < 0$ i $\ln K_p = f(1/T)$ jest funkcją
 malejącą, czyli gdy $T \uparrow$ to $K_p \uparrow$

Rys. 1. Zależność stałej równowagi reakcji od temperatury

Stała równowagi

Wpływ temperatury

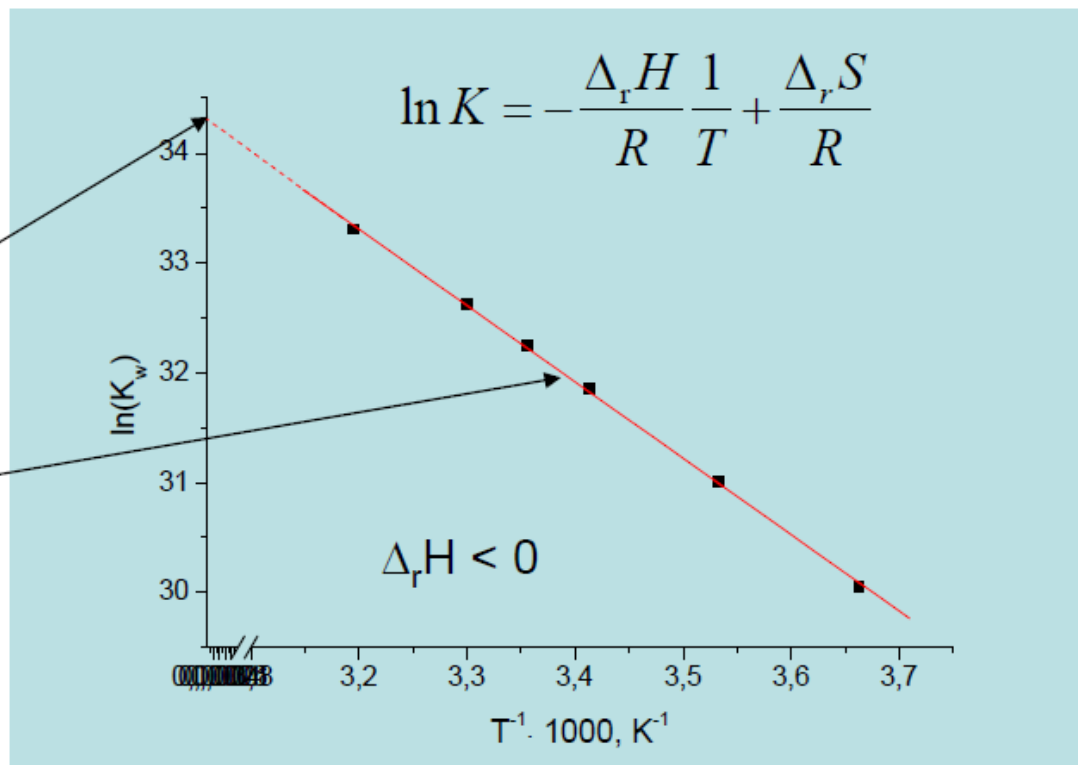
$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S = -RT \ln K$$

przekształcenie

$$\ln K = -\frac{\Delta_r H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S}{R}$$

nachylenie
(slope)

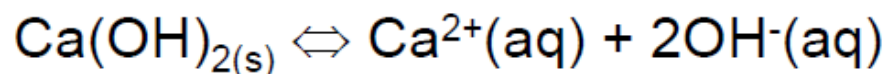
wyraz wolny
(intercept)



Stężenie równowagowe

Równowagi rozpuszczalności

Ciało stałe rozpuszcza się w rozpuszczalniku dopóty, dopóki roztwór i osad nie znajdą się w równowadze. Wtedy roztwór nazywamy nasyconym, a jego stężenie molowe nosi nazwę rozpuszczalności molowej, s .



$$K_s = \left\{ \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} (a_{\text{OH}^{-}})^2}{a_{\text{Ca(OH)}_2}} \right\}_{\text{równ}} = a_{\text{Ca}^{2+}} (a_{\text{OH}^{-}})^2$$

**STAŁA
RÓWNOWAGI**

$$a_{\text{Ca(OH)}_2} = 1 \quad (\text{z definicji})$$

$$K_s = \left\{ a_{\text{Ca}^{2+}} (a_{\text{OH}^{-}})^2 \right\}_{\text{nas}}$$

K_s – termodynamiczny iloczyn rozpuszczalności

Stężenie równowagowe

Równowagi rozpuszczalności

Gdy roztwory są rozcieńczone, aktywności możemy zastąpić stężeniami, wtedy iloczyn rozpuszczalności nazywamy praktycznym

$$K_s = I r_t = \left\{ a_{Ca^{2+}} \left(a_{OH^-} \right)^2 \right\}_{nas}$$

$$I r(Ca(OH)_2) = \frac{c_{Ca^{2+}}}{1 \frac{mol}{dm^3}} \left(\frac{c_{OH^-}}{1 \frac{mol}{dm^3}} \right)^2 = [Ca^{2+}] [OH^-]^2$$

I_r . praktyczny iloczyn rozpuszczalności

Stężenie równowagowe

Równowagi rozpuszczalności

$$I_r_{Ca(OH)_2} = \frac{c_{Ca^{2+}}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}} \left(\frac{c_{OH^-}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}} \right)^2 = [Ca^{2+}][OH^-]^2$$

Przykład 12: Jaka jest rozpuszczalność $Ca(OH)_2$? $I_r = 5,5 \times 10^{-6}$

s - Rozpuszczalność molowa $Ca(OH)_2$ w wodzie

czyli $[Ca^{2+}]_{nas} = s$ oraz $[OH^-]_{nas} = 2s$

$$I_r_{Ca(OH)_2} = \frac{s}{1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}} \left(\frac{2s}{1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}} \right)^2 = \frac{4s^3}{\left(1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}\right)^3}$$

$$s = \left(\frac{I_r}{4} \right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{5,5 \cdot 10^{-6}}{4} \right)^{\frac{1}{3}} = 0,011 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Równowagi rozpuszczalności

Efekt wspólnego jonu

Przykład 13: Iloczyn rozpuszczalności AgCl wynosi, $K_s = 1,6 \times 10^{-10}$. Jaka będzie rozpuszczalność AgCl, gdy do jego nasyconego roztworu wprowadzimy NaCl w stężeniu $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$?

$$K_s = 1,6 \times 10^{-10}$$

ROZPUSZCZALNOŚĆ
MOLOWA AgCl, s

Ponieważ $s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$, zatem $K_s \cong s^2$

czyli $s \cong K_s^{1/2} (\text{mol dm}^{-3})$ oraz $s \cong (1,6 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \cong s' \cdot 0,01$$

$$s' \cong K_s / 0,01 (\text{mol dm}^{-3})$$

$$s' \cong (1,6 \cdot 10^{-10}) / 0,01 (\text{mol dm}^{-3})$$

$$s' \cong 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

ROZPUSZCZALNOŚĆ
MOLOWA AgCl w
OBECNOŚCI
 $0,01 \text{ M NaCl}$, s'

Zmniejszenie rozpuszczalności słabo rozpuszczalnego związku jonowego w wyniku dodania związku o wspólnym jonie nosi nazwę efektu wspólnego jonu