

Ćwiczenia rachunkowe z chemii fizycznej

Równowagi chemiczne

Tomasz Lubera

Stałe równowagi



W stanie równowagi ($T = \text{const}$):

Stała równowagi			
termodynamiczna (prawdziwa)	stężeniowa	ciśnieniowa	-
$K_a = \frac{a_L^l a_M^m}{a_A^a a_B^b} = \text{const}$	$K_c = \frac{c_L^l c_M^m}{c_A^a c_B^b} = \text{const}$	$K_p = \frac{p_L^l p_M^m}{p_A^a p_B^b} = \text{const}$	$K_x = \frac{x_L^l x_M^m}{x_A^a x_B^b} = \text{const}$
a_i - aktywność	c_i - stężenie	p_i - ciśnienie cząstkowe	x_i - ułamek molowy

- $p_i = c_i RT = p x_i = p \frac{n_i}{\sum_i n_i}$
 - dla czystych substancji stałych i ciekłych $p_i = c_i = a_i = 1$
- $K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = K_x p^{\Delta n}$
 - gdzie: $\Delta n = \sum_{\text{pro}} n_{i(g)} - \sum_{\text{sub}} n_{j(g)}$

Izoterma van't Hoffa

- Umożliwia przewidywanie kierunku reakcji dla **aktualnych** aktywności/stężeń/ciśnień cząstkowych w stałej temperaturze.



NIE w stanie równowagi ($T = \text{const}$):

- $\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{a_L^l a_M^m}{a_A^a a_B^b} = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{p_L^l p_M^m}{p_A^a p_B^b}$
 - $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_a = -RT \ln K_p = -A^{\circ}$
 - $\Delta G = \sum_{\text{prod}} n_i G_{tw_i} - \sum_{\text{subs}} n_j G_{tw_j}$
- $\Delta F = \Delta F^{\circ} + RT \ln \frac{c_L^l c_M^m}{c_A^a c_B^b} \quad \Delta F^{\circ} = -RT \ln K_c = -A^{\circ}$

Zastosowanie izotermy van't Hoffa

- Obliczanie:
 - aktywności/stężeń/ciśnień cząstkowych, dla których dana reakcja będzie samorzutna/wymuszona (w danej temperaturze gdy znana jest wartość stałej równowagi)
- Określanie:
 - kierunku przebiegu reakcji przy danych aktywnościach/stężeniach/ciśnieniach cząstkowych gdy znana jest stała równowagi (w danej temperaturze):

$P, T = \text{const}$	$v, T = \text{const}$	Przebieg reakcji:
$\Delta G < 0$	$\Delta F < 0$	W prawo
$\Delta G = 0$	$\Delta F = 0$	Brak (stan równowagi)
$\Delta G > 0$	$\Delta F > 0$	W lewo

Izobara van't Hoffa

- Umożliwia określenie wpływu temperatury na stałą równowagi przy stałym ciśnieniu:

$$\bullet \Delta G^0 = -RT \ln K_p \Rightarrow \ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT} \xrightarrow{\times \frac{d}{dT}}$$
$$\frac{d}{dT}(\ln K_p) = \frac{1}{R} \times \frac{d}{dT} \left(-\frac{\Delta G^0}{T} \right) \xrightarrow{\frac{d}{dT} \left(-\frac{\Delta G^0}{T} \right) = \frac{\Delta H^0}{T^2}}$$

$$\frac{d}{dT}(\ln K_p) = \frac{1}{R} \times \frac{\Delta H^0}{T^2} \Rightarrow \int_{K_p(T_1)}^{K_p(T_2)} d \ln K_p = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \Delta H^0 \frac{dT}{T^2} \xrightarrow{\Delta H^0 = \text{const}}$$

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \ln K_{p(T_2)} = \ln K_{p(T_1)} + \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

Izochora van't Hoffa

- Umożliwia określenie wpływu temperatury na stałą równowagi w stałej objętości:

$$\bullet \Delta F^o = -RT \ln K_c \Rightarrow \ln K_c = -\frac{\Delta F^o}{RT} \xrightarrow{\times \frac{d}{dT}}$$

$$\frac{d}{dT}(\ln K_c) = \frac{1}{R} \times \frac{d}{dT} \left(-\frac{\Delta F^o}{T} \right) \xrightarrow{\frac{d}{dT} \left(-\frac{\Delta F^o}{T} \right) = \frac{\Delta U^o}{T^2}}$$

$$\frac{d}{dT}(\ln K_c) = \frac{1}{R} \times \frac{\Delta U^o}{T^2} \Rightarrow \int_{K_c(T_1)}^{K_c(T_2)} d \ln K_c = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \Delta U^o \frac{dT}{T^2} \xrightarrow{\Delta U^o = \text{const}}$$

$$\ln \frac{K_c(T_2)}{K_c(T_1)} = -\frac{\Delta U^o}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \ln K_{c(T_2)} = \ln K_{c(T_1)} + \frac{\Delta U^o}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

Zastosowanie izobary i izochory

- Obliczanie:
 - ΔH^0 reakcji (gdy w zakresie temperatur od T_1 do T_2 zmiana entalpii jest stała) z wartości stałych równowagi w skrajnych temperaturach K_{T_1} i K_{T_2}
 - K_{T_2} przy znajomości entalpii reakcji ΔH^0 i stałej równowagi K_{T_1} w T_1
- Określanie:
 - Jakościowego i ilościowego wpływu temperatury na wartość stałej równowagi
 - $\Delta H^0 < 0 \Rightarrow K_T$ maleje ze wzrostem T
 - $\Delta H^0 > 0 \Rightarrow K_T$ rośnie ze wzrostem T

Koniec