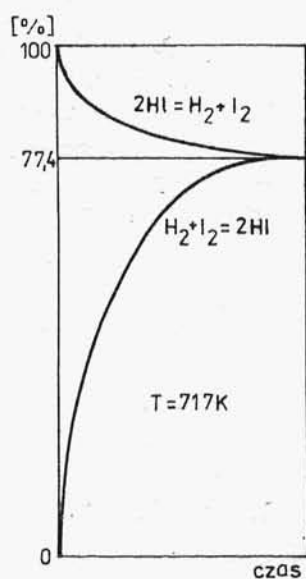


elektrycznemu białka, w którym cząstka białka jako całości jest pozbawiona ładunku. Cząstki białka będące wówczas jonami dwubiegunowymi, pod wpływem sił kulombowskich przybierają kształt zbliżony do kulistego. Z tego powodu lepkość białek w punkcie izoelektrycznym jest najmniejsza. Można zatem punkt izoelektryczny białka wyznaczyć znajdując minimum funkcji lepkości od wartości pH roztworu.

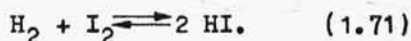
1.10. Równowagi chemiczne

Większość reakcji (szczególnie w układach homogenicznych) nie przebiega do końca, ale zatrzymuje się w pewnym stadium, w którym wszystkie reagenty - zarówno substraty, jak i produkty pozostają już dalej w nie zmienionych stężeniach. Przyczyną tego jest reakcja między produktami, w wyniku której powstają z powrotem substraty. Stan taki osiąga np. mieszanina wodo-



Rys.1.32

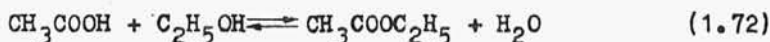
ru, jodu i jonowodoru, reagująca dość szybko w temperaturze kilkuset stopni. I tak w temperaturze 717 K równomolekularna mieszanina jodu i wodoru łączy się tylko w 77,4% w jodowodór według równania



Ogrzany do tej samej temperatury jodowodór ulega w 22,6% rozkładowi na jod i wodór. Reakcje tego typu, mogące przebiegać równocześnie w dwóch przeciwnych kierunkach, nazywamy odwracalnymi. Przedstawiając ich przebieg graficznie otrzymamy dwie krzywe zbieżne do asymptoty odpowiadającej stanowi równowagi leżącemu gdzieś pomiędzy 0 a 100% zużycia substratów.

Dla jodowodoru w temperaturze 717 K, asymptota położona jest na poziomie 77,4%. Przedstawia to rys.1.32.

Pierwsze ilościowe wyniki badań równowagi reakcji uzyskali w 1862 r. Berthollet i Gilles. Zajmowali się oni reakcją estryfikacji

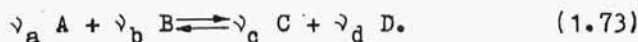


i udowodnili, że w stałej temperaturze stosunek stężeń

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

ma wartość stałą niezależnie od tego, w jaki sposób osiąga się stan równowagi.

Rozważmy reakcję zachodzącą z udziałem czterech gazów: A, B, C, D; zakładamy, że gazy te zachowują się w sposób doskonały



Szybkość zmian stężenia substratów określa równanie

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 [\text{A}]^{\nu_a} [\text{B}]^{\nu_b}, \quad (1.74)$$

a szybkość zmian stężenia produktów równanie

$$\frac{dc}{dt} = k_2 [\text{C}]^{\nu_c} [\text{D}]^{\nu_d}, \quad (1.75)$$

gdzie: $[\text{A}]$, $[\text{B}]$, $[\text{C}]$, $[\text{D}]$ - stężenia molowe reagentów.

Równowagą chemiczną nazywamy taki stan układu złożonego z produktów i substratów odwracalnej reakcji (1.73), w którym szybkość tworzenia produktów równa jest szybkości rozkładu tych produktów. W stanie równowagi

$$k_1 [\text{A}_r]^{\nu_a} [\text{B}_r]^{\nu_b} = k_2 [\text{C}_r]^{\nu_c} [\text{D}_r]^{\nu_d}, \quad (1.76)$$

a stąd

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{C}_r]^{\nu_c} [\text{D}_r]^{\nu_d}}{[\text{A}_r]^{\nu_a} [\text{B}_r]^{\nu_b}}, \quad (1.77)$$

gdzie: $[\text{A}_r]$, $[\text{B}_r]$, $[\text{C}_r]$, $[\text{D}_r]$ - stężenia molowe reagentów w stanie równowagi.

Stała $K = k_1/k_2$ nosi nazwę "klasycznej" stałej równowagi reakcji chemicznej, a całe równanie oddaje treść prawa działania mas, zgodnie z którym w stanie równowagi stosunek iloczynu stężeń molowych produktów (w potęgach odpowiadających ich współczynnikom stechiometrycznym) do podobnego iloczynu substratów jest w danych warunkach ciśnienia i temperatury wielkością stałą. Prawo działania mas wyprowadzili w 1867 roku Guldberg i Waage opierając się na założeniu, że równowagi chemiczne mają charakter dynamiczny. Ten sposób wyprowadzenia prawa działania mas nazywa się sposobem kinetycznym, w odróżnieniu od wyprowadzenia go na podstawie rozważań termodynamicznych.

Zmiany liczby moli reagentów w czasie przebiegu reakcji chemicznej zależą od siebie, zgodnie z równaniem stechiometrycznym reakcji. Przebieg reakcji, czyli przyrost liczby moli produktów lub ubytek liczby moli substratów określamy zmianą tzw. liczby postępu reakcji. Pojęcie to, wprowadzone przez de Dondera w 1922 roku, wyraża zależność

$$\xi = \frac{n_i^0 - n_i}{\nu_i}, \quad (1.78)$$

gdzie: n_i^0 - liczba moli reagenta "i", przyjęta umownie za początkową,

n_i - liczba moli reagenta "i", aktualnie istniejąca w układzie,

ν_i - współczynnik stechiometryczny reagenta "i" (dodatni dla produktów, ujemny dla substratów).

Liczba postępu reakcji rośnie, gdy reakcja biegnie w prawo i zmienia się o jeden, jeżeli przereaguje $n_i^0 - n_i = \nu_i$ moli reagenta "i".

Punktem wyjścia do wyprowadzenia wzoru na warunek równowagi układu reagującego chemicznie (odwracalnie) jest wyrażenie na różniczkę energii Gibbsa¹⁾ w układach wieloskładnikowych

¹⁾ Funkcja ta była dotychczas nazywana energią swobodną Gibbsa (Gibbs free energy). Jednakże Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry) zaleciła w 1979 r., aby opuścić wyraz "swobodna" i nazywać ją energią Gibbsa (Gibbs energy) lub funkcją Gibbsa (Gibbs function).

$$dG_{(T,p,n_1\dots n_k)} = -S dT + V dp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (1.79)$$

Dla bardzo małych zmian w układzie, liczbę moli dn_i możemy wyrazić za pomocą liczby postępu reakcji ξ i współczynnika stechiometrycznego ν_i

$$dn_i = \nu_i d\xi. \quad (1.80)$$

Po wprowadzeniu tak wyrażonej liczby moli do wzoru na różniczkę energii Gibbsa otrzymujemy

$$dG_{(T,p,\xi)} = -S dT + V dp + \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i d\xi. \quad (1.81)$$

Wielkość

$$A \equiv - \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i \quad (1.82)$$

według propozycji de Dondera (1922 r.) nazwano powinowactwem chemicznym. Wielkość ta jest funkcją temperatury, ciśnienia oraz stężeń poszczególnych składników tworzących układ. Powinowactwo chemiczne zmienia swą wartość w czasie przebiegu reakcji chemicznej, gdyż zmienia się wtedy wartość liczby postępu reakcji.

Zmiany energii Gibbsa w procesie izotermiczno-izobarycznym określają kierunek przemian samorzutnych. Proces przebiega samorzutnie, jeżeli $dG < 0$, natomiast $dG = 0$ oznacza, że układ znajduje się w stanie równowagi.

Ponieważ w warunkach izotermiczno-izobarycznych dla układu wieloskładnikowego, w którym zachodzi odwracalna reakcja chemiczna

$$dG = -A d\xi, \quad (1.83)$$

wtedy w procesie samorzutnym

$$A d\xi > 0, \quad (1.84)$$

a w stanie równowagi $A = 0$.

od. odnośnika ze str. 62

Niektórzy autorzy nazywają energię Gibbsa zwyczajowo potencjałem termodynamicznym. Nie jest to słuszne, gdyż charakter potencjału wykazuje również energia wewnętrzna U , entalpia H i energia Helmholtza F .

Z równania (1.82) wynika więc warunek równowagi w układzie reagującym chemicznie

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = \Delta G = 0 \quad (\text{dla } T, p = \text{const}). \quad (1.85)$$

Zmianę energii Gibbsa wywołaną przebiegiem reakcji w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem możemy wyznaczyć z równania

$$\Delta G = \sum_{\text{prod}} (n_i^0 - n_i) \mu_i - \sum_{\text{sub}} (n_i^0 - n_i) \mu_i. \quad (1.86)$$

Liczbę moli można wyrazić za pomocą liczby postępu reakcji i współczynników stechiometrycznych

$$n_i^0 - n_i = \xi \nu_i. \quad (1.87)$$

Zakładając, że $\xi = 1$ mamy

$$\Delta G = \sum_{\text{prod}} \nu_i \mu_i - \sum_{\text{sub}} \nu_i \mu_i. \quad (1.88)$$

Potencjał chemiczny składnika "i" w mieszaninie gazów doskonałych wyraża się wzorem

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i, \quad (1.89)$$

gdzie: μ_i^0 - potencjał chemiczny czystego składnika odniesiony z reguły do ciśnienia równego 101325 Pa (1 atm),

p_i - ciśnienie cząstkowe składnika "i" w mieszaninie.

Podstawiając wyrażenie (1.89) do równania (1.88) otrzymujemy

$$\begin{aligned} \Delta G = & \left[\nu_c (\mu_c^0 + RT \ln p_c) + \nu_d (\mu_d^0 + RT \ln p_d) \right] - \left[\nu_a (\mu_a^0 + \right. \\ & \left. + RT \ln p_a) + \nu_b (\mu_b^0 + RT \ln p_b) \right] = \left[\nu_c \mu_c^0 + \nu_d \mu_d^0 - \right. \\ & \left. - (\nu_a \mu_a^0 + \nu_b \mu_b^0) \right] + RT \left[\ln (p_c)^{\nu_c} + \ln (p_d)^{\nu_d} - \right. \\ & \left. - \ln (p_a)^{\nu_a} - \ln (p_b)^{\nu_b} \right]. \end{aligned} \quad (1.90)$$

Przekształćmy otrzymane równanie (1.90) wprowadzając następujące oznaczenie

$$\nu_c \mu_C^0 + \nu_d \mu_D^0 - \nu_a \mu_A^0 - \nu_b \mu_B^0 = \nu_i \mu_i^0 = \Delta G^0 \quad (1.91)$$

oraz wykorzystując fakt, że suma logarytmów jest logarytmem iloczynu, a różnica logarytmów logarytmem ilorazu

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(p_C)^{\nu_c} (p_D)^{\nu_d}}{(p_A)^{\nu_a} (p_B)^{\nu_b}}. \quad (1.92)$$

W momencie gdy omawiana reakcja osiągnie stan równowagi, przestaje działać siła napędowa reakcji. Energia Gibbsa ma wówczas wartość minimalną i dowolnie małej zmianie stanu układu nie może już towarzyszyć zmiana tej energii. Dla reakcji przebiegającej w tym stanie równowagi musi być spełniona zależność $\Delta G = 0$ i z równania (1.92) otrzymujemy

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{(p_{rC})^{\nu_c} (p_{rD})^{\nu_d}}{(p_{rA})^{\nu_a} (p_{rB})^{\nu_b}}. \quad (1.93)$$

Symbole p_{rA} , p_{rB} , p_{rC} i p_{rD} oznaczają w tym równaniu ciśnienia cząstkowe reagentów w stanie równowagi.

Równanie (1.93) stanowi termodynamiczną postać prawa działania mas dla reakcji w fazie gazowej doskonałej.

Ponieważ w stałej temperaturze ΔG^0 jest dla danej reakcji wielkością stałą, wyraz ciśnieniowy, którego logarytm przedstawia prawa strona równania (1.93) musi mieć również wartość stałą, niezależną od ciśnień poszczególnych reagentów. Wyraz ten nazywa się "klasyczną" stałą równowagi i oznacza symbolem K_p . Nie zależy ona od ciśnienia, lecz jest funkcją jedynie temperatury. Równanie (1.93) przyjmuje postać

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p, \quad (1.94)$$

którą nazwano "skróconą" izotermą van't Hoffa. Jest to jedno z najważniejszych równań termodynamiki chemicznej, ponieważ wiąże ono stałą równowagi reakcji K_p z wielkością termodynamiczną ΔG^0 .

Stała równowagi K_p jest wielkością bezwymiarową. Dla reakcji przedstawionej równaniem (1.73) ma postać

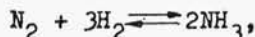
$$K_p = \frac{\left[p_{rC}/p_o \right]^{\nu_c} \left[p_{rD}/p_o \right]^{\nu_d}}{\left[p_{rA}/p_o \right]^{\nu_a} \left[p_{rB}/p_o \right]^{\nu_b}}, \quad (1.95)$$

gdzie p_o - ciśnienie w stanie standardowym, równe 101325 Pa.

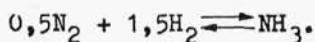
Dawniej w literaturze chemicznej stałą równowagi K_p przypisywano wymiar $\text{atm}^{-\Delta\nu}$, gdzie:

$$\Delta\nu = \sum \nu_i \text{ prod} - \sum \nu_i \text{ sub} = (\nu_c + \nu_d) - (\nu_a + \nu_b). \quad (1.96)$$

Tak "zwymiarowana" stała równowagi ma określoną wartość tylko dla konkretnej reakcji, np. dla reakcji syntezy amoniaku w temperaturze 700 K i pod ciśnieniem 1 MPa wartość stałej równowagi $K_p = 1,64 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-2}$ odnosi się tylko do reakcji zapisanej następująco



natomiast wartość $K_p = 1,28 \cdot 10^{-2} \text{ atm}^{-1}$ dotyczy reakcji zapisanej jako



Bardzo często w podręcznikach i w zbiorach zadań spotyka się także inną nieścisłość, polegającą na logarytmowaniu wielkości mianowanych. Nie można jednak logarytmować takich wielkości, np. gdyby $K_p = 16,6 \text{ Pa}$, otrzymalibyśmy wtedy $\ln K_p = \ln 16,6 + \ln \text{Pa}$.

Bezwymiarową stałą równowagi zdefiniowaną równaniem (1.95) można przedstawić także w postaci

$$K_p = \frac{(p_{rC})^{\nu_c} (p_{rD})^{\nu_d}}{(p_{rA})^{\nu_a} (p_{rB})^{\nu_b}} \left(\frac{1}{p_o} \right)^{\Delta\nu} \quad (1.97)$$

Jeżeli definiując stałą równowagi zamiast ciśnień cząstkowych podstawimy inne, proporcjonalne do nich wielkości,

np. stężenia molowe, to liczbową wartość stałej równowagi będzie inna.

W przypadku stężeń molowych bezwymiarowa "klasyczna" stała równowagi ma postać

$$K_c = \frac{(c_C/c_0)^{\nu_C} (c_D/c_0)^{\nu_D}}{(c_A/c_0)^{\nu_A} (c_B/c_0)^{\nu_B}} = \frac{(c_C)^{\nu_C} (c_D)^{\nu_D}}{(c_A)^{\nu_A} (c_B)^{\nu_B}} \left(\frac{1}{c_0}\right)^{\Delta\nu} \quad (1.98)$$

gdzie c_0 - stężenie standardowe [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$].

Związek między "klasycznymi" stałymi K_p i K_c wyprowadza się następująco:

dla gazu doskonałego słuszna jest zależność

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT, \quad (1.99)$$

$$\frac{p_i}{p_0} = c_i \frac{RT}{p_0}; \quad (1.100)$$

wobec tego

$$K_p = \frac{(c_C)^{\nu_C} (c_D)^{\nu_D}}{(c_A)^{\nu_A} (c_B)^{\nu_B}} \left[\frac{RT}{p_0}\right]^{\Delta\nu} = K_c \left[\frac{RT}{p_0} c_0\right]^{\Delta\nu}, \quad (1.101)$$

$$K_p = K_c \quad \text{tylko wtedy, gdy } \Delta\nu = 0;$$

K_c podobnie jak K_p , jest tylko funkcją temperatury.

Stałą równowagi można również wyrazić za pomocą ułamków molowych reagentów w stanie równowagi. Dla mieszaniny gazów doskonałych mamy

$$p_i = x_i p = \frac{n_i}{\sum n_i} p, \quad (1.102)$$

$$\frac{p_i}{p_0} = \frac{n_i}{\sum n_i} \frac{p}{p_0} \quad (1.103)$$

i wyrażenie na stałą równowagi przybiera wówczas postać

$$K_p = \frac{(n_G)^{v_G} (n_D)^{v_D}}{(n_A)^{v_A} (n_B)^{v_B}} \left(\frac{1}{\sum n_1} \right)^{\Delta v} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\Delta v}, \quad (1.104)$$

$$K_p = K_x \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\Delta v}, \quad (1.105)$$

$K_p = K_x$, gdy $\Delta v = 0$ lub $p = p_0$.

Z zależności (1.105) wynika, że "klasyczna" stała równowagi K_x jest funkcją temperatury i ciśnienia.

Dla gazów rzeczywistych musimy uwzględnić odchylenia od doskonałego zachowania się, wprowadzając zamiast ciśnień cząstkowych aktywności ciśnieniowe. Aktywność ciśnieniową, czyli lotność¹⁾ (fugacity) wprowadził Lewis w 1907 roku. Jest ona zdefiniowana równaniem

$$\mu_1 \equiv \mu_1^0 + RT \ln a_{p_1} \quad (1.106)$$

oraz

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{a_{p_1}}{p_1} \equiv 1. \quad (1.107)$$

Z pojęciem aktywności ciśnieniowej wiąże się współczynnik aktywności ciśnieniowej f_{p_1} , określony relacją

$$a_{p_1} \equiv f_{p_1} \frac{p_1}{p_0}. \quad (1.108)$$

Aktywność ciśnieniową można zatem uważać za skorygowane ciśnienie rzeczywiste gazu. Wprowadzając współczynnik aktywności ciśnieniowej do równania (1.106)

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln \frac{p_1}{p_0} + RT \ln f_{p_1} \quad (1.109)$$

¹⁾ Nazwa ta jest powszechnie przyjęta w chemii fizycznej, natomiast w inżynierii chemicznej termin "lotność" używany jest w innym znaczeniu.

możemy zauważyć, że wyrażenie $RT \ln f_{p_1}$ przedstawia dodatkową energię, jaką ma gaz rzeczywisty w porównaniu z gazem doskonałym. Jest to energia oddziaływań między cząsteczkami gazu rzeczywistego, ponieważ w gazie doskonałym nie działają żadne siły między cząsteczkami.

Podstawiając a_{p_1} do wyrażenia na stałą K_p otrzymamy tzw. termodynamiczną stałą równowagi K_{a_p} , niezależną od ciśnienia w dowolnym jego zakresie

$$K_{a_p} = \frac{(a_{p_C})^{\nu_c} (a_{p_D})^{\nu_d}}{(a_{p_A})^{\nu_a} (a_{p_B})^{\nu_b}} = K_p \frac{(f_{p_C})^{\nu_c} (f_{p_D})^{\nu_d}}{(f_{p_A})^{\nu_a} (f_{p_B})^{\nu_b}}. \quad (1.110)$$

Dla układów gazowych można również zdefiniować K_{a_c} i K_{a_x} .

W układach skondensowanych zależności na stałe równowagi są podobne. Potencjał chemiczny składnika "i" w ciekłym roztworze doskonałym definiuje równanie

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i. \quad (1.111)$$

W wyniku analogicznego postępowania jak w przypadku roztworów gazowych otrzymamy na stałą równowagi reakcji chemicznej zależność

$$K_x = \frac{(x_C)^{\nu_c} (x_D)^{\nu_d}}{(x_A)^{\nu_a} (x_B)^{\nu_b}}. \quad (1.112)$$

"Klasyczna" stała równowagi K_x dla roztworów rzeczywistych nie jest jednak wielkością stałą, tylko zależną od stężeń reagentów. Dlatego dla roztworów niedoskonałych we wzorze (1.111) zastępujemy ułamek molowy składnika x_i iloczynem ułamka molowego przez współczynnik aktywności γ_i

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (1.113)$$

lub w symetrycznym układzie odniesienia aktywnością a_i . W symetrycznym układzie odniesienia dla wszystkich reagentów zachodzi relacja

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{a_i}{x_i} = \lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1. \quad (1.114)$$

Dla roztworu dwuskładnikowego

$$\gamma_1 \rightarrow 1, \text{ gdy } x_1 \rightarrow 1 \text{ oraz } \gamma_2 \rightarrow 1, \text{ gdy } x_2 \rightarrow 1.$$

Termodynamiczna stała równowagi w pierwszym przypadku ma wtedy postać

$$K_{ax} = \frac{(x_C)^{\gamma_C} (x_D)^{\gamma_D} (\gamma_C)^{\gamma_C} (\gamma_D)^{\gamma_D}}{(x_A)^{\gamma_A} (x_B)^{\gamma_B} (\gamma_A)^{\gamma_A} (\gamma_B)^{\gamma_B}} = K_x \frac{(\gamma_C)^{\gamma_C} (\gamma_D)^{\gamma_D}}{(\gamma_A)^{\gamma_A} (\gamma_B)^{\gamma_B}}, \quad (1.115)$$

natomiast w drugim przypadku

$$K_a = \frac{(a_C)^{\gamma_C} (a_D)^{\gamma_D}}{(a_A)^{\gamma_A} (a_B)^{\gamma_B}}. \quad (1.116)$$

Obie powyższe (termodynamiczne) stałe równowagi są niezależne od rzeczywistych stężeń reagentów w reagującym roztworze i są stałe, gdy $p, T = \text{const}$. Gdy reakcje przebiegają w układach skondensowanych, wpływ zmian ciśnienia zewnętrznego na wartość tych stałych można praktycznie zaniedbać; będą one wówczas zależały wyrażnie tylko od zmian temperatury reagującego chemicznie układu.

Jeżeli do równania (1.92) wstawimy wyrażenie na ΔG^0 (równanie (1.94)) otrzymamy

$$\Delta G = RT \left[\ln \frac{(p_C)^{\gamma_C} (p_D)^{\gamma_D}}{(p_A)^{\gamma_A} (p_B)^{\gamma_B}} - \ln K_p \right]. \quad (1.117)$$

Równanie (1.117) nosi nazwę izotermy van't Hoffa. Jeśli obliczona z niego wartość ΔG będzie ujemna, oznacza to, że w układzie takim, w którym aktualne ciśnienia cząstkowe mają wartości p_i , reakcja będzie przebiegać samorzutnie z lewej strony na prawą. Jeżeli natomiast dla danych ciśnień cząstkowych ΔG będzie większa od zera, to wówczas samorzutnie reakcja będzie przebiegać ze strony prawej na lewą. W przypadku, gdy

ΔG jest równe zero - układ reagujący znajduje się w stanie równowagi dynamicznej.

Wyznaczając z równania (1.94) $\ln K_p$ i różniczkując względem temperatury otrzymujemy

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = - \frac{1}{R} \frac{d(\Delta G^0/T)}{dT} . \quad (1.118)$$

Obliczając pochodną $\frac{\partial(\Delta G^0/T)}{\partial T}$ uzyskujemy

$$\frac{\partial(\Delta G^0/T)}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial(\Delta G^0)}{\partial T} - \frac{\Delta G^0}{T^2} . \quad (1.119)$$

Ponieważ $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$, a $\Delta G^0 + T \Delta S^0 = \Delta H^0$, mamy:

$$\frac{\partial(\Delta G^0/T)}{\partial T} = - \frac{\Delta S^0}{T} - \frac{\Delta G^0}{T^2} = - \frac{\Delta H^0}{T^2} . \quad (1.120)$$

Ostatecznie otrzymujemy wzór

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} , \quad (1.121)$$

gdzie ΔH^0 - standardowe ciepło reakcji (standardowa entalpia reakcji).

Równanie (1.121) nosi nazwę izobary van't Hoffa. Wynika z niego, że w reakcjach egzotermicznych, a więc takich, dla których ΔH^0 jest ujemne, wzrost temperatury powoduje zmniejszenie stałej równowagi, natomiast w reakcjach egzotermicznych, dla których ΔH^0 jest dodatnie, podobna zmiana temperatury pociąga za sobą wzrost stałej równowagi.

Standardowa entalpia reakcji jest efektem cieplnym towarzyszącym przebiegowi reakcji w takim stopniu, aby liczba postępu reakcji zmieniała się o jeden. Oblicza się ją korzystając z wartości entalpii tworzenia substratów i produktów, które są zestawione w tablicach termodynamicznych. Molowa entalpia tworzenia związku, zwana również ciepłem tworzenia, jest zmianą entalpii towarzyszącą powstaniu 1 mola związku z pierwiastków (w ich najbardziej trwałej postaci) w warunkach stanu standardowego, tj. temperatury 298,15 K (25,00°C) oraz ciśnienia 101325 Pa (1 atm).

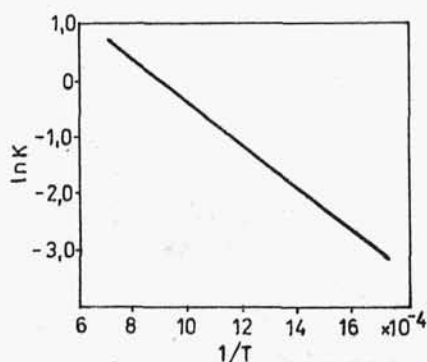
W wyniku scałkowania równania (1.121), przy założeniu, że ΔH^0 jest niezależne od temperatury (co jest dopuszczalne dla niewielkich zakresów temperatur) otrzymujemy

$$\ln K_{p_{T_2}} = \ln K_{p_{T_1}} + \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1.122)$$

lub

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \text{const.} \quad (1.123)$$

Obrazem graficznym zależności $\ln K$ od $1/T$ jest linia prosta o nachyleniu $-\Delta H^0/R$. Jest ona przedstawiona na rys.1.33 dla reakcji



Rys.1.33

Przedstawiony sposób postępowania jest słuszny, gdy zakres temperatury $T_2 - T_1$ jest niewielki i można przyjąć, że zmiana entalpii reakcji jest stała. Jeśli nie można jednak zaniedbać zależności zmiany entalpii reakcji od temperatury, stosuje się wtedy prawo sformułowane przez Kirchhoffa w 1858 roku. Prawo to orzeka, że współczynnik temperaturowy ciepła reakcji (czyli w procesach izobarycznych pochodna entalpii względem temperatury) jest równy zmianie pojemności cieplnej układu reagującego, przy zmianie liczby postępu reakcji o jeden

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_p = \sum_{\text{prod}} \nu_i c_{p_i} - \sum_{\text{sub}} \nu_i c_{p_i}. \quad (1.125)$$

Dla zakresu temperatur $T_1 - T_2$ mamy

$$\int_{T_1}^{T_2} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} \left(\sum_{\text{prod}} \nu_i C_{p_i} - \sum_{\text{sub}} \nu_i C_{p_i} \right) dT, \quad (1.126)$$

z czego wynika, że zmiana entalpii reakcji (ciepło reakcji) w temperaturze T_2 wynosi

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \left(\sum_{\text{prod}} \nu_i C_{p_i} - \sum_{\text{sub}} \nu_i C_{p_i} \right) dT. \quad (1.127)$$

Przy uwzględnieniu w izobarze van't Hoffa zależności zmiany entalpii reakcji od temperatury otrzymujemy

$$\begin{aligned} & \int_{T_1}^{T_2} d \ln K_p = \\ & = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT + \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{RT^2} \int_{T_1}^{T_2} \left(\sum_{\text{prod}} \nu_i C_{p_i} - \sum_{\text{sub}} \nu_i C_{p_i} \right) dT, \end{aligned} \quad (1.128)$$

$$\begin{aligned} \ln K_{p_{T_2}} &= \ln K_{p_{T_1}} + \\ & + \frac{\Delta H}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{RT^2} \int_{T_1}^{T_2} \left(\sum_{\text{prod}} \nu_i C_{p_i} - \sum_{\text{sub}} \nu_i C_{p_i} \right) dT. \end{aligned} \quad (1.129)$$

Ciepła molowe pod stałym ciśnieniem różnych czystych substancji są stabelaryzowane w postaci szeregów potęgowych, np. typu

$$C_{p_i} = a + b T + c T^{-2}. \quad (1.130)$$

Zmianę pojemności cieplnej układu reagującego, czyli różnicę pomiędzy sumarycznym ciepłem molowym produktów i substratów obliczamy następująco

$$\sum_{\text{prod}} \nu_i C_{p_i} - \sum_{\text{sub}} \nu_i C_{p_i} = \alpha + \beta T + \gamma T^{-2}, \quad (1.131)$$

$$\alpha = \sum_{\text{prod}} \nu_i a_i - \sum_{\text{sub}} \nu_i a_i, \quad (1.132)$$

$$\beta = \sum_{\text{prod}} \nu_i b_i - \sum_{\text{sub}} \nu_i b_i, \quad (1.133)$$

$$\gamma = \sum_{\text{prod}} \nu_i c_i - \sum_{\text{sub}} \nu_i c_i. \quad (1.134)$$

Przedstawiony sposób prowadzi do otrzymania możliwie najdokładniejszej wartości stałej równowagi w interesującej nas temperaturze. Dawniej były stosowane inne metody: Ulicha oraz Tiomkina i Szwaromana. Obie te metody wymagają jednak odpowiednich danych liczbowych. Są one wprowadzicie stabelaryzowane, ale tych danych dla różnych reakcji jest niewiele i stąd wymienione metody mają obecnie raczej znaczenie historyczne. Również niewielkie znaczenie ma metoda obliczania stałych równowag z danych spektroskopowych i kalorymetrycznych.

Oznaczając hipotetyczne standardowe ciepło reakcji w temperaturze zera absolutnego przez ΔH_O^0 i zapisując tożsamość

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_T^0 + (-\Delta H_O^0 + \Delta H_O^0) \quad (1.135)$$

w postaci

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = \Delta \left(\frac{G_T^0 - H_O^0}{T} \right) + \frac{\Delta H_O^0}{T} \quad (1.136)$$

oraz korzystając z równania (1.94)

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = -R \ln K_p \quad (1.137)$$

otrzymujemy

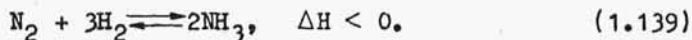
$$R \ln K_p = - \left[\Delta \left(\frac{G_T^0 - H_O^0}{T} \right) + \frac{\Delta H_O^0}{T} \right]. \quad (1.138)$$

Aby obliczyć K_p , trzeba znać wartości $\frac{G_T^0 - H_O^0}{T}$ dla wszystkich reagentów oraz standardowe ciepło danej reakcji w tempe-

raturze zera absolutnego. Te dane są także stabelaryzowane, ale jest ich również niewiele.

W układzie, który osiągnął stan równowagi określony stałą K , można wywołać pewne pożądane zmiany zmieniając stężenia poszczególnych reagentów lub temperaturę czy ciśnienie. Kierunek przesunięcia stanu równowagi przy zmianie któregośkolwiek z wymienionych czynników można przewidzieć jakościowo, stosując tzw. zasadę przeciwdziałania, nazywaną również regułą przekory. Zasadę przeciwdziałania, podaną przez Le Châtelier'a w 1884 roku i uzasadnioną teoretycznie przez Brauna w 1887 roku, można sformułować następująco: jeżeli na układ znajdujący się w stanie równowagi wywierać będziemy jakieś zewnętrzne działanie (tzn. zmienimy wartość jakiegoś parametru intensywnego), wówczas w układzie zajdą zmiany, które zmniejszą wpływ tego działania i doprowadzą do nowego stanu równowagi.

Wyjaśnimy to na przykładzie syntezy amoniaku



Reakcja ta, przebiegająca z lewa na prawo, jest egzotermiczna, więc podwyższenie temperatury przesuną równowagę chemiczną tak, aby z przesunięciem tym związane było pochłonięcie ciepła. Ponieważ działanie zewnętrzne (doprowadzenie ciepła) zakłóca równowagę układu, wznowiony zostaje bieg reakcji w kierunku rozkładu amoniaku (proces endotermiczny), co doprowadza do nowego stanu równowagi, w którym stężenie amoniaku będzie mniejsze.

Podczas syntezy amoniaku następuje zmniejszenie objętości układu (gdy $p = \text{const}$). Zatem, kiedy (po ustaleniu się równowagi) nastąpi wzrost ciśnienia zewnętrznego, układ przeciwdziałając temu wznowia reakcję w kierunku zmniejszenia liczby cząsteczek (z lewa na prawo), co zmniejsza ciśnienie w układzie. Dodatkowa część azotu i wodoru przechodzi w amoniak, wskutek czego ustala się nowy stan równowagi, w którym stężenie amoniaku jest większe od początkowego.

Z powyższych rozważań wynika, że syntezę amoniaku należy prowadzić w niskiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem.

Jednak w niskiej temperaturze reakcje chemiczne przebiegają znacznie wolniej niż w wysokiej. Dlatego też, ze względów praktycznych, syntezy amoniaku w przemyśle dokonuje się w wyższych temperaturach (choć to przesunęło stan równowagi w kierunku mniejszego stężenia amoniaku) i przyspiesza ją dodatkowo za pomocą katalizatora. Wskazuje to wyraźnie, że przy projektowaniu procesów przemysłowych czynniki ekonomiczne (skrócenie czasu reakcji) mogą być ważniejsze, niż przewidziana teoretycznie w niskich temperaturach większa wydajność procesu.

1.11. Kinetyka chemiczna

1.11.1. Pojęcie szybkości reakcji chemicznej

Kinetyka chemiczna zajmuje się badaniem szybkości reakcji oraz ustalaniem ich mechanizmu, tzn. drogi od substratów do produktów.

Szybkość reakcji chemicznej można definiować w różny sposób. Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) zaleciła w 1968 roku, aby szybkość reakcji chemicznej określać jako pochodną liczby postępu reakcji względem czasu

$$r = \frac{d\xi}{dt} \quad (1.140)$$

Ponieważ

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (1.141)$$

więc

$$r = \frac{dn_i}{\nu_i dt} \quad (1.142)$$

Tak określona szybkość reakcji chemicznej jest zawsze wielkością dodatnią, niezależną od wyboru substancji "i", ponieważ dla produktów $dn_i > 0$ i $\nu_i > 0$, a dla substratów $dn_i < 0$ i $\nu_i < 0$.