

Żeby zrozumieć dogłębnie istotę stałych równowagi trzeba zacząć od podstaw. W przyrodzie obowiązują dwie tendencje - spadku energii układu i wzrostu jego entropii. **Każdy układ dąży do uzyskanie najniższego z możliwych poziomu energii.** **Każdy układ dąży do uzyskanie najwyższej z możliwych wartości entropii (stopnia nieuporządkowania).**

Najczęściej zdarza się tak, że w danym procesie te dwie tendencje są w stosunku do siebie w opozycji - obniżając energię obniża się także entropię, i odwrotnie - zwiększając entropię, zwiększa się też energię układu. O tym, czy dany proces będzie wspierany przez naturę czy nie decydują wzajemne relacje ilościowe między wzrostem (spadkiem) energii a wzrostem (spadkiem) wartości entropii. Wypadkowy efekt tych wzajemnych relacji opisuje funkcja zwana entalpią swobodną (G):

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

Jeżeli w temperaturze T, w czasie procesu (reakcji chemicznej) zmiana entalpii $\Delta H < 0$ a zmiana entropii $\Delta S > 0$ wartość ΔG w każdej chwili jest **mniej** od zera (ujemna) i proces przebiega samorzutnie.

Jeżeli w temperaturze T, w czasie procesu (reakcji chemicznej) zmiana entalpii $\Delta H > 0$ a zmiana entropii $\Delta S < 0$ wartość ΔG w każdej chwili jest **większa** od zera (dodatnia) i proces samorzutnie nie przebiegnie (konieczna jest ingerencja z zewnątrz, prowadząca proces „wbrew naturze”).

Jeżeli znak zmiany entalpii i entropii jest taki sam, to w zależności od wartości ΔH i ΔS oraz T proces może przebiegać samorzutnie ($\Delta G < 0$) do czasu, aż wartość ΔG wyniesie 0, i wówczas proces samorzutny się zatrzyma, lub proces będzie niemożliwy ($\Delta G > 0$). Stan, w którym $\Delta G = 0$, jest stanem równowagi. Reakcja osiągnęła stan o najniższej entalpii swobodnej G, dalsze samorzutne obniżanie G jest niemożliwe.

Zobaczmy jak to wygląda na przykładzie reakcji dysocjacji słabego elektrolitu, np. kwasu octowego:

Rozpuszczając kwas octowy w wodzie, w pierwszej chwili otrzymujemy roztwór cząsteczek niezdisocjowanego kwasu octowego. Ponieważ w cząsteczce kwasu octowego jest możliwe odłączenie protonu od grupy karboksylowej (dysocjacja), a taka dysocjacja zmniejsza stopień uporządkowania materii (rośnie entropia $\Delta S > 0$), więc proces ten biegnie przez pewien czas. Dlaczego tylko przez pewien czas? Bo dysocjacja, rozerwanie wiązania O-H wymaga nakładu energii, sumaryczna energia anionu octanowego i protonu jest większa niż energia zawarta w cząsteczce kwasu octowego. Na początku procesu wzrost entropii przewyższa jednoczesny wzrost entalpii ($\Delta H > 0$) i $\Delta G < 0$ - reakcja biegnie samorzutnie, aż do chwili gdy $\Delta H = T\Delta S$ i wówczas $\Delta G = 0$. W czasie tego procesu wartości bezwzględne ΔH i $T\Delta S$ zbliżają się do siebie i w końcu osiągają tę sama wartość. Dalszy bieg reakcji spowodowałby większy wzrost entalpii niż entropii ($\Delta H > T\Delta S$) i ΔG miałyby wartości dodatnie. ΔH rośnie bowiem szybciej niż ΔS . Tak więc reakcja dysocjacji będzie biegła tak długo, aż entalpia swobodna uzyska wartość **najniższą z możliwych w danych warunkach** (temperatura, stężenie).

Wyobraźmy sobie teraz sytuację skrajną „z drugiej strony” reakcji dysocjacji. Mamy kwas octowy o tym samym stężeniu i w tej samej temperaturze T co poprzednio, tylko teraz wszystkie cząsteczki kwasu uległy dysocjacji. Taki układ ma bardzo dużą energię (pamiętamy, sumaryczna energia jonów jest większa niż energia cząsteczek, z których te jony powstały), której nie równoważy wysoka entropia układu. Jony mogą łączyć się w niezdisocjowane cząsteczki, obniżając tym sposobem entalpie ($\Delta H < 0$) ale jednocześnie powodując obniżenie entropii układu, $\Delta S < 0$ (jony połączone w cząsteczki to bardziej uporządkowany układ niż jony niezależne). Na początku procesu łączenia jonów w cząsteczki większa jest bezwzględna wartość zmiana entalpii (obniżenie energii) niż entropii (zwiększenie stopnia uporządkowania) i w końcowym efekcie $\Delta G < 0$. W czasie

procesu, tak jak w poprzednim przykładzie, wartości te zbliżają się do siebie jeśli chodzi o wartości bezwzględne i przy pewnym stopniu połączenia się jonów w cząsteczki dochodzi do zrównania ΔH i $T\Delta S$, co oznacza, że $\Delta G=0$.

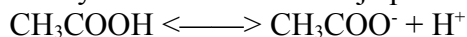
Osiągnęliśmy ten sam punkt co poprzednio, tylko dochodząc do niego z przeciwnej strony. Jest to sytuacja, kiedy w procesie przechodzenia cząsteczek w jony lub jonów w cząsteczki osiągamy najniższy **z możliwych** w danych warunkach, poziom entalpii swobodnej układu.

Tak więc każdy inny stosunek stężenia jonów do cząsteczek niezdisocjowanych, to wyższy poziom energetyczny (mierzony wartością entalpii swobodnej), a ponieważ **jest możliwy** poziom niższy (stan równowagi), to układ samorzutnie do tego stanu będzie zmierzał.

Tak to w olbrzymim skrócie i uproszczeniu można wyjaśnić termodynamiczne podstawy występowania stanu równowagi w czasie przebiegu **niektórych** procesów (reakcji).

Natomiast konkretny problem, skąd się bierze stała równowagi, daje się wyjaśnić tak:

Mamy możliwe dwie reakcje przeciwne, stanowiące reakcję odwracalną:



Reakcja ta osiąga stan równowagi termodynamicznej w pewnych warunkach temperatury i stężenia reagentów. Ponieważ po osiągnięciu tego punktu obserwujemy niezmienną stężenie, musi to oznaczać, że reakcja dysocjacji (indeks d) i reakcja łączenia się jonów w cząsteczki (indeks a) biegną z tą samą szybkością ($V_d = V_a$):

$$V_d = k_d[\text{CH}_3\text{COOH}]$$

$$V_a = k_a[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]$$

stąd

$$k_d[\text{CH}_3\text{COOH}] = k_a[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]$$

i po przekształceniu:

$$k_d/k_a = [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$$

stosunek stałych szybkości reakcji prostej i odwrotnej nazwijmy stałą równowagi reakcji odwracalnej i oznaczmy symbolem K i już mamy wzór na stałą równowagi reakcji (a także innych procesów: stała hydrolizy, dysocjacji wody, iloczyn rozpuszczalności itp.).

To, że szybkość chwilowa reakcji zależy od chwilowego stężenia substratów, najkrócej można wyjaśnić tym, że im więcej cząsteczek w danej objętości (stężenie) tym więcej z nich się rozpadnie czy też zderzy z innymi (szybkość reakcji), co jest warunkiem koniecznym do zajścia elementarnego procesu reakcji między cząsteczkami

Mam nadzieję, że teraz ta stała przestała być całkowitą abstrakcją, aczkolwiek jest to wartość rzeczywiście abstrakcyjna, bez fizycznego sensu i dlatego warto znać jej „pochodzenie” by móc ją sensownie wykorzystywać.