

W artykule tym chcemy omówić bardzo pożyteczną regułę wykrytą empirycznie przez Le Chateliera ponad 100 lat temu (w 1884 roku) i trzy lata później uzasadnioną teoretycznie przez Karla Brauna. Stosowana jest ona przede wszystkim w chemii do przewidywania zachowania się pod wpływem zmian temperatury czy ciśnienia układów będących w równowadze. Wyjaśnienie istnienia takiej reguły jest jednak dość ogólne, a jednocześnie proste.

Reguła stwierdza, że jeśli układ w stanie równowagi zostanie poddany działaniu czynnika zewnętrznego (np. ogrzaniu czy sprężeniu), to w układzie zajdą takie zmiany, które zmniejszą wpływ tego czynnika (stąd czasem spotykana nazwa: reguła przekory).

Podamy teraz kilka przykładów zastosowania tej reguły, by na końcu wyjaśnić jej pochodzenie.

Na początek najprostsze zastosowania.

Wszystkie ciała mają dodatnie ciepło właściwe, gdyż według powyższej reguły podczas ogrzania ciało musi dążyć do zmniejszenia wpływu wzrostu temperatury, czyli musi pochłaniać ciepło.

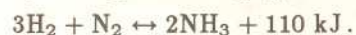
Przy zwiększaniu ciśnienia ciała zmniejszają swoją objętość, by przeciwdziałać temu wzrostowi.

Ciepło topnienia jest dodatnie, ponieważ przy podgrzewaniu mieszaniny ciała stałego i cieczy równowaga przesuwa się w stronę cieczy – oznacza to, że ciało stałe topniejąc musi pochłaniać ciepło.

Reguła ta pomaga również odpowiedzieć na mniej oczywiste pytania. Na przykład, czy rozpuszczanie dwutlenku węgla w wodzie związane jest z wydzielaniem czy pochłanianiem ciepła? Każdy wie, że ciepła woda mineralna czy *Coca-Cola* zawiera mniej dwutlenku węgla niż zimna – m.in. z tego powodu trzymamy je w lodówce. Z tego wynika, że ze wzrostem temperatury maleje rozpuszczalność dwutlenku węgla w wodzie. Reguła wskazuje, że przy rozpuszczaniu gazu musi być wydzielane ciepło, gdyż wtedy przy ochłodzeniu układu rozpuści się więcej gazu i wydzieli się ciepło przeciwdziałając w ten sposób spadkowi temperatury.

Ostatni przykład, który omówimy, zastosowania tej reguły w chemii dotyczy reakcji produkcji amoniaku z mieszaniny wodoru i azotu. Weźmy pod uwagę mieszaninę wodoru H_2 i azotu N_2 w pewnej temperaturze T i przy pewnym ciśnieniu p . W układzie takim zachodzą równocześnie reakcje tworzenia amoniaku NH_3 i rozpadu amoniaku z powrotem na wodór i azot. Jeżeli układ jest w równowadze (co zakładamy), to reakcje w obie strony zachodzą z równą szybkością i stężenia (ciśnienia parcjalne) wszystkich gazów są stałe, nie zależą od czasu.

Możemy reakcje te zapisać następująco:



Zapis $+110 \text{ kJ}$ oznacza, że powstaniu dwóch moli amoniaku towarzyszy wydzielenie 110 kJ ciepła. Reguła Le Chateliera mówi, że jeżeli taki układ podgrzejemy, to równowaga przesuwa się w stronę większego stężenia wodoru i azotu. Dzieje się tak dlatego, gdyż rozpad każdej cząsteczki amoniaku na wodór i azot powoduje pobranie z układu pewnej ilości ciepła, czyli zmniejszenie temperatury. Z kolei, jeśli zwiększymy ciśnienie w układzie, to równowaga przesuwa się w stronę większego stężenia amoniaku, ponieważ reakcja przebiegająca w prawo przekształca cztery mole gazu w dwa mole gazu, co przy tej samej objętości powoduje zmniejszenie ciśnienia.

W fizyce używamy tej reguły bardzo często nie używając jej nazwy. Na przykład, jeśli do ciężarka zawieszzonego na sprężynie dołożymy dodatkowy ciężarek, spowoduje to wydłużenie sprężyny. Oznacza to, że wydłużenie sprężyny powoduje powstanie większej siły przeciwnej skierowanej do siły ciężkości pochodzącej od dodatkowego ciężarka.

Przejdźmy do wyjaśnienia pochodzenia reguły Le Chateliera–Brauna. Wówczas jej powszechność stanie się zrozumiała.

Wyobraźmy sobie sytuację, kiedy reguła Le Chateliera–Brauna nie jest spełniona, a układ jest w równowadze (to bardzo istotne założenie, jak zaraz zobaczymy). Na przykład, założmy, że przy podwyższeniu temperatury równowaga w mieszaninie azotu, wodoru i amoniaku przesuwa się w stronę amoniaku. Jeżeli teraz w pewnym miejscu układu temperatura lokalnie podniesie się np. o $0,01^\circ\text{C}$, to powstanie w tym miejscu więcej amoniaku i jednocześnie wydzieli się trochę ciepła. To wydzielone ciepło spowodowałoby zwiększenie temperatury i równowaga przesuwałaby się jeszcze bardziej w stronę amoniaku. Jeżeli nie byłoby żadnego innego czynnika hamującego, to proces postępowałby lawinowo, aż do całkowitego przekształcenia mieszaniny w amoniak (plus nadmiar azotu lub wodoru) i wydzieleniu ogromnej ilości ciepła. Ale małe fluktuacje w układzie zawsze się zdarzają, więc układ nie mógł być w równowadze wbrew założeniu. Czyli reguła ta sprowadza się do dość zrozumiałego faktu, że na to, aby układ był w równowadze trwałej, musi mieć ujemne sprzężenie zwrotne przy wszystkich możliwych małych wytrąceniach tego układu z położenia równowagi.

Z tego widać, że o ile u ludzi przekora najczęściej wyprowadza z równowagi, to w świecie materialnym przekora jest niezbędnym warunkiem równowagi.