

10. Kémiai egyensúlyok

10.1. Aktivitások és standard állapotok

A termodinamikai számításokban a standard állapot rögzítése alapvető fontosságú, hiszen alapvetően meghatározza a kémiai potenciálok értékét. A következőben a különböző kémiai rendszerek standard állapotaival kapcsolatos konvenciókat foglaljuk össze. Áttekintjük továbbá az aktivitásának a mért mennyiségek segítségével történő megadási módjait.

Egy elegy tetszőleges i komponensének kémiai potenciálja a

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (10.1)$$

összefüggéssel írható le, ahol a 0 felső index a standard állapotra utal, a pedig a dimenziómentes aktivitás.

Tökéletes gázok esetén az aktivitás

$$a_i = \frac{p_i}{p^0}, \quad (10.2)$$

azaz a parciális nyomás és p^0 a standard nyomás hányadosával azonos. Ezeknek a gázoknak a standard állapota a $p^0 = 1$ bar nyomáshoz tartozó tiszta és kölcsönhatásmentes (=tökéletes gáz) állapot.

Reális gázok esetén a molekulák közötti kölcsönhatás már nem hanyagolható el, így a tökéletes gázra vonatkozó összefüggések nem érvényesek. A parciális nyomások helyett az f fugacitást kell használnunk. Az aktivitást az

$$a_i = \frac{f_i}{p^0} \quad (10.3)$$

kifejezéssel adhatjuk meg. Ha egy A és B molekulákból álló gázelegyre elmondható, hogy az A-A, B-B és A-B molekulák közti kölcsönhatások azonosnak tekinthetők, azaz a reális gázelegy viselkedése ideális, a Lewis-Randall szabály segíti a leírást:

$$f_i = \varphi_i \cdot y_i \cdot p, \quad (10.4)$$

ahol φ a fugacitási tényező, y a móltört és p az össznyomás. Így

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{p^0} = \mu_i^0 + RT \ln \frac{\varphi_i y_i p}{p^0} \quad (10.5)$$

alakú lesz. A reális gáz standard állapotának azt tekintjük, ahol $p \rightarrow 1$ bar és $y_i \rightarrow 1$, azaz a gáz tiszta. Ekkor a fugacitási koefficiensre is igaz, hogy $\varphi_i \rightarrow 1$, tehát $f_i \rightarrow 1$ bar. A reális gáz standard állapota tehát egy olyan *fiktív*, nem létező állapot, amikor a gáz p^0 nyomású (fugacitású) tiszta tökéletes gázként viselkedik.

Folyadékkelegyek esetén kitüntetetten vizsgálhatjuk a híg oldatokat. Ha a vizsgált komponensünk egy *híg oldat oldószerének* tekinthető, a Raoult-törvényt alkalmazhatjuk. Így a kémiai potenciálja

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i = \mu_i^* + RT \ln \left({}^x \gamma_i x_i \right) \quad (10.6)$$

ahol az x felső indexszel az ún. racionális aktivitás - móltört kapcsolatban szereplő aktivitási együtthatót különböztetjük meg. Igen híg oldat, azaz kis mennyiségű oldott anyag esetén az oldószerre $x_i \rightarrow 1$, ezért $a_i \rightarrow 1$ és ${}^x \gamma_i \rightarrow 1$. A standard állapot így a p^0 , azaz 1 bar nyomású tiszta folyadék állapot.

Amennyiben a hígnek tekinthető oldatban az *oldott anyag* viselkedését vizsgáljuk, Henry törvényét alkalmazhatjuk. Ha a c molaritást ismerjük, az aktivitást

$$a_i = {}^c \gamma_i \cdot \frac{c_i}{c^0} \quad (10.7)$$

formában is felírhatjuk, ahol az aktivitási koefficiens c felső indexe a moláris koncentrációra utal, c^0 az egységnyi molaritás (1 mol/dm³). A ${}^x \gamma_i$ -hez hasonlóan dimenziómentes ${}^c \gamma_i \rightarrow 1$, ha $c_i \rightarrow 0$. A kémiai potenciál ekkor

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln \left({}^c \gamma_i \frac{c_i}{c^0} \right). \quad (10.8)$$

Az előzőek alapján kézenfekvő lenne standard állapotnak a $c_i \rightarrow 0$, azaz végtelen híg állapotot választani. Vegyük azonban észre, hogy ekkor $a_i \rightarrow 0$, aminek logaritmusát nem értelmezték. A standard állapot ezért ebben az esetben egy olyan *fiktív* állapot, melyben az oldott anyag koncentrációja egységnyi (1 mol/dm³), de viselkedése a végtelen híg oldathoz hasonló, azaz ${}^c \gamma_i \rightarrow 1$.

Hasonló módon járhatunk el, ha oldatunk összetételét molalitássegységekben ismerjük. (10.8)-hoz hasonló módon

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\gamma_i^m \cdot \frac{m_i}{m^0} \right), \quad (10.9)$$

ahol az aktivitási koefficiens m felső indexe a molalításra utal, m^0 az egységnyi molalítás (1 mol/kg). A standard állapot az egységnyi molalítású, ideális viselkedésű ($^m \gamma_i \rightarrow 1$, ha $m_i \rightarrow 1$) *fiktív* állapot.

10.2. A termodinamikai egyensúlyi állandó

Ha egy rendszert állandó nyomáson és hőmérsékleten magára hagyunk, a termodinamika törvényszerűségeinek megfelelően szabadentalpiája spontán módon csökken mindaddig, míg minimumát el nem éri. Kémiai reakciók esetén gyakran tapasztaljuk, hogy a reakció lejátsszódása után az elegyben több-kevesebb mennyiségű elreagálatlan kiindulási anyag van. Esetenként viszont a reakció teljes mértékben végbemegy. Az ipari szintéziseljárások gazdaságossága szempontjából óriási jelentősége van annak, hogy a reagenseinket milyen mértékben és milyen körülmények (hőmérséklet, nyomás) között tudjuk minél nagyobb mértékben terméké alakítani.

A termodinamikai számításokból megtudhatjuk a spontán változások irányát és az egyensúlyi reakcióelegy várható összetételét. Arra a kérdésre azonban, hogy mennyi idő alatt jut vizsgált rendszerünk ebbe az állapotba, illetőleg egyáltalán kinetikailag lehetséges-e a folyamat, a fizikai kémiának ez a területe nem ad választ.

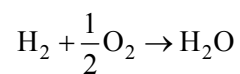
A következőkben azt vizsgáljuk, hogy ilyen reaktív rendszerekben, azaz olyan rendszerekben, ahol kémiai átalakulások lehetségesek, mi szabja meg, hogy végbemegy-e reakció, milyen irányban és milyen mértékben. Tudjuk-e és ha igen, milyen eszközökkel, elősegíteni vagy megakadályozni egy reakció lejátsszódását. A szabadentalpia a

$$G = \sum n_i \mu_i \quad (8.14, 10.10)$$

összefüggés szerint a rendszer i számú komponensének kémiai potenciáljaiból additíve tevődik össze (Σ jelölés). Az egyes kémiai potenciálok függenek a reakcióelegy összetételétől, melyet általános esetben az aktivitásokkal veszünk figyelembe:

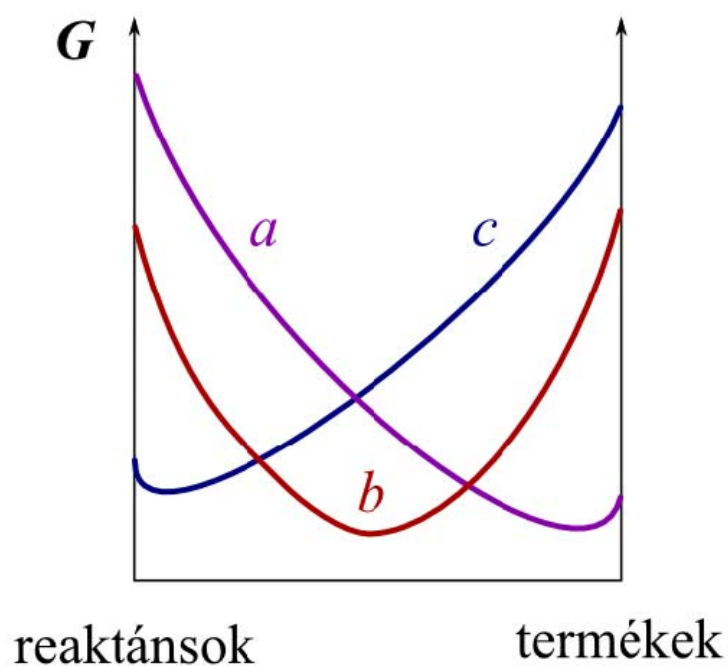
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (8.69, 10.11)$$

Van egy olyan reakcióelegy összetétel, amelynél G -nek minimuma van, azaz a rendszer egyensúlyi. Az egyensúlyi állapotra törekvést jellemzi az *affinitás*, mely a reakció során bekövetkező $\Delta_r G$ szabadentalpia-változás (-1)-szerese. Ez a *makroszkopikusan* végbemenő átalakulások hajtóereje. Egyensúlyi állapotba jutva a rendszerben további makroszkopikus változás nem történik, de molekuláris szinten az egyensúlyi állapot dinamikus, azaz azonos mértékű folytonos oda-vissza alakulás történik anélkül, hogy ez megváltoztatná az egyensúlyi elegy összetételét. Maga az affinitás, mint előre bocsátottuk, tehát nem mond semmit arról, hogy milyen gyorsan jut el a reakcióelegy az egyensúlyi állapotba. Példaként a megfelelő körülmények között pillanatszerűen végbemenő durranógáz reakciót említjük:



Szobahőmérsékleten, légköri nyomáson katalizátor távollétében viszont a reakció nem megy végbe. Ettől függetlenül, a kémiai egyensúlyok termodinamikai leírásának jelentősége abban áll, hogy független, termodinamikai adatok alapján a folyamatok körülményeinek (hőmérséklet, nyomás, összetétel) ismeretében számításokkal meghatározhatjuk a várható egyensúly helyzetét. (10.10) és (10.11) alapján ugyanis az affinitás az aktivitásoktól, ill. koncentrációktól is függ.

Vizsgáljuk a szabadentalpia változását egy tetszőleges reakció során (10.1. ábra).

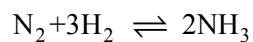


10.1. ábra A szabadentalpia változása a kémiai reakció során

Kvalitatíve három, az a , b és c esetet különböztethetjük meg. Ha a G függvény minimuma a „termékek”-hez van közel (a eset), a reakció teljesen végbemegy. A b esetben az egyensúlyi elegy a termékeket és a kiindulási anyagokat hasonló arányban tartalmazza, míg a c esetben gyakorlatilag nem megy végbe a reakció. Ennek alapján a már megszokott

$$\sum \nu_A M_A = \sum \nu_B M_B \quad (10.12)$$

általános kémiai reakciónk esetén kísérreljük meg a kvantitatív leírást. Megállapításainkat a szemléletesség kedvéért az ammóniaszintézis jól ismert reakciójával is illusztráljuk:



A kémiai potenciálok az A kiindulási, ill. B termékoldalra

$$\sum \nu_A \mu_A \text{ és } \sum \nu_B \mu_B \quad \text{ill.} \quad \mu_{\text{N}_2} + 3\mu_{\text{H}_2} \text{ és } 2\mu_{\text{NH}_3}$$

A reakcióelegy összetételétől függően három esetet különböztethetünk meg, akár a kiindulási (A), akár a termék (B) irányból indulunk:

$$1) \quad \sum \nu_A \mu_A > \sum \nu_B \mu_B \quad \text{ill.} \quad \mu_{\text{N}_2} + 3\mu_{\text{H}_2} > 2\mu_{\text{NH}_3}$$

Ebben az esetben az A→B irány, tehát a termékképződés eredményezi G csökkenését.

$$2) \quad \sum \nu_A \mu_A < \sum \nu_B \mu_B \quad \text{ill.} \quad \mu_{\text{N}_2} + 3\mu_{\text{H}_2} < 2\mu_{\text{NH}_3}$$

Ebben az esetben a B→A irányba mehet a reakció.

$$3) \quad \sum \nu_A \mu_A = \sum \nu_B \mu_B \quad \text{ill.} \quad \mu_{\text{N}_2} + 3\mu_{\text{H}_2} = 2\mu_{\text{NH}_3}$$

Makroszkopikusan nem történik átalakulás, mert a rendszer egyensúlyban van.

A reakció szabadentalpia-változása:

$$\sum \nu_B \mu_B - \sum \nu_A \mu_A = 0. \quad (10.13)$$

A kémiai potenciál ill. a szabadentalpia változását a szokásos egyszerűsített módon felírva, ahol az r alsó index a kémiai reakcióra utal, kémiai egyensúlyban

$$\boxed{\Delta_r \mu = \Delta_r G = 0} \quad (10.14)$$

Konkrét példákra tehát *egyensúly* esetén

$$\Delta_r G = 2\mu_{\text{NH}_3} - \mu_{\text{N}_2} - 3\mu_{\text{H}_2} = 0$$

Hogy az összetétel hatását vizsgálhassuk, a reakcióelegy egyes komponenseinek kémiai potenciálját fejezzük ki a (10.11) egyenletnek megfelelően. Így a (10.13) összefüggés

$$\sum (\nu_B \mu_B^0 + \nu_B RT \ln a_B) - \sum (\nu_A \mu_A^0 + \nu_A RT \ln a_A) = 0 \quad (10.15)$$

alakban írható, ahol a -k az *egyensúlyi elegy* komponenseinek aktivitását jelölik. Ennek továbbalakításával

$$\sum \nu_B \mu_B^0 - \sum \nu_A \mu_A^0 + RT \left(\sum \ln a_B^{\nu_B} - \sum \ln a_A^{\nu_A} \right) = 0 \quad (10.16)$$

majd a logaritmus azonosságainak felhasználásával

$$\sum v_B \mu_B^0 - \sum v_A \mu_A^0 + RT \ln \frac{\Pi a_B^{v_B}}{\Pi a_A^{v_A}} = 0 \quad (10.17)$$

A nagy görög pi (Π) a produktum jele, az utána következő mennyiségek összeszorzásának műveletét rövidíti (vö. Σ , mint összegzési utasítás). A képletben szereplő aktivitások az *egyensúlyi* összetételnek megfelelő értékek.

Mivel a (10.17) kifejezés első két tagja éppen a kémiai folyamat standard reakciószabadentalpiája, így

$$\sum v_B \mu_B^0 - \sum v_A \mu_A^0 = \Delta_r \mu^0 = \Delta_r G^0. \quad (10.18)$$

Vezessük be a

$$K = \frac{\Pi a_B^{v_B}}{\Pi a_A^{v_A}} \quad (10.19)$$

jelölést. K -t a kémiai reakció *termodinamikai egyensúlyi állandójának* nevezzük.

Példánkra

$$K = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} \cdot a_{H_2}^3}.$$

A (10.17), (10.18) és (10.19) egyenletek alapján tehát

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \quad (10.20)$$

Ezek szerint K értéke csak a hőmérséklettől függ, hiszen a standard reakciószabadentalpia definíciója szerint független a nyomástól és a koncentrációtól. A reakcióelegyben az egyes komponensek aktivitásai, ill. koncentrációi (gázok esetén fugacitásai, ill. parciális nyomásai) olyan értéket vesznek fel, amelyek adott hőmérsékleten K állandóságát kielégítik. A (10.20) kifejezés értelmében K dimenzió nélküli mennyiség.

A standard kémiai potenciálok kiszámíthatók pl. a Függelék 1. táblázatának adataiból. Ezek ismeretében így tetszőleges folyamat egyensúlyi állandója meghatározható. Mivel a termodinamikai számítások olyan reakcióutakat is lehetővé tesznek, melyek a valóságban nem feltétlenül játszódnak le, K értéke ezekre is számítható. Ha $\Delta_r G^0 < 0$, $K > 1$, tehát elméletileg a termék dominál a reakcióelegyben, azaz a reakció a vizsgált

irányban termodinamikailag lehetséges. Az ellenkező irányban, és általában, ha $\Delta_r G^0 > 0$ és $K < 1$, termodinamikailag gátolt a reakció. Az egyensúlyi reakcióelegy összetételét befolyásoló tényezőkről lesz szó a későbbiekben. A reakció körülményeinek (hőmérséklet, nyomás, sztöchiometriai arányoktól való eltérés, termékeltávolítás, stb.) helyes megválasztásával kis K értékek esetén is kaphatunk terméket. Tapasztalatok alapján ha $\Delta_r G^0 < 20$ kJ, biztosan végrehajtható a reakció. Ez szobahőmérsékleten kb. $K \geq 3 \cdot 10^4$ -nek felel meg. Ha $\Delta_r G^0 > 20$ kJ, azaz $K \leq 3 \cdot 10^{-4}$, a termékek nagyon kis koncentrációban vannak jelen az egyensúlyi reakcióelegyben. Ilyenkor úgy van remény a megfelelő kihozatal elérésére, ha pl. a kis mennyiségben keletkező terméket valamilyen módszerrel folyamatosan eltávolítjuk a reakcióelegyből. Térfogatváltozással járó gázreakciók esetén a nyomás megfelelő megválasztásával is befolyásolhatjuk az egyensúlyi összetételt (ld. 10.4. alfejezet). Általánosságban elmondható, hogy megfelelő mértékű termékképződést csak $K > 10^3$ esetén várhatunk. Kinetikai gátlás esetén ugyan még $\Delta_r G^0 < 20$ kJ esetén sem tud beállni az egyensúly, azonban érdemes magasabb hőmérséklettel vagy katalizátorral próbálkozni. Néhány reakció $\Delta_r G^0 = \Delta_r \mu^0$ értékét és termodinamikai egyensúlyi állandóját adja meg a 10.1. táblázat.

10.1 táblázat. Néhány reakció standard reakcióentalpiája és termodinamikai egyensúlyi állandója*

Reakció	Hőmérséklet, K	$\Delta_r G^\theta$, kJ	K
$\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2 \text{HI}$	1000	-27,3	26,9
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	823	-8,9	3,69
$\text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{SO}_3$	500	-52	$2,73 \cdot 10^5$
$\text{C(s)} + \text{CO}_2 = 2 \text{CO}$	1000	-4,46	1,71
$3/2 \text{H}_2 + 1/2 \text{N}_2 = \text{NH}_3$	673	23,9	0,014
$\text{C}_3\text{H}_8 = \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$	960	-47,9	403
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$	1000	-9,85	3,27
$\text{C(s)} + 2 \text{H}_2 = \text{CH}_4$	760	-6,4	2,76
$2\text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$	1500	330	$3,12 \cdot 10^{-12}$
$\text{N}_2\text{O}_4 = 2 \text{NO}_2$	384	-10,3	25,1
$\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C(s)} + \text{H}_2\text{O}$	984	5,4	0,52

*Az (s) szilárd halmazállapotot jelöl, a gáz halmazállapotot külön nem jelöltük

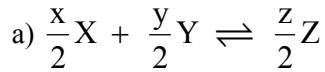
A (10.19) és (10.20) egyenletek alapján K értéke függ a reakcióegyenlet sztöchiometriájától és a standard állapot rögzítésétől.

10.1. példa

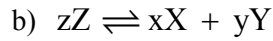
Az



reakció egyensúlyi állandója K_1 . Mekkora az alábbi reakciók egyensúlyi állandója ugyanezen a hőmérsékleten?



$$K = \frac{a_Z^{z/2}}{a_X^{x/2} \cdot a_Y^{y/2}}. \text{ Vessük ezt össze } K_1\text{-gyel: } K_1 = \frac{a_Z^z}{a_X^x \cdot a_Y^y}, \text{ tehát } K = \sqrt{K_1}.$$



$$\text{Ekkor } K = \frac{a_X^x \cdot a_Y^y}{a_Z^z}, \text{ tehát } K = \frac{1}{K_1}.$$

K szabatos megadásához tehát a reakcióegyenlet is hozzátartozik, mely jelzi a folyamat sztöchiometriáját és a vizsgálatához megválasztott irányát is.

A gyakorlatban az aktivitásokat, ill. koncentrációkat igen sokfajta módon fejezhetjük ki, ennek megfelelően különböző K értékeket számíthatunk. Látni fogjuk azonban, hogy a különböző módon számított és a termodinamikai egyensúlyi állandó között egyértelmű összefüggések adhatók meg.

10.3. Kémiai egyensúlyok gázfázisban

Tökéletes gázok homogén fázisú reakciói esetén az aktivitást a parciális nyomás és a standard nyomás hányadosával írhatjuk fel

$$a_i = \frac{p_i}{p^0}. \quad (10.21)$$

Helyettesítsük ezt be a (10.19) egyenletbe:

$$K = \frac{\Pi \left(\frac{p_B}{p^0} \right)^{v_B}}{\Pi \left(\frac{p_A}{p^0} \right)^{v_A}} \quad (10.22)$$

A törtek hatványozásának azonosságai ezt az egyenletet átalakíthatjuk:

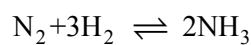
$$K = \frac{\Pi p_B^{v_B}}{\Pi p_A^{v_A}} \cdot (p^0)^{\sum v_A - \sum v_B} \quad (10.23)$$

Vegyük észre, hogy p^0 kitevője a gázreakció következtében bekövetkező, mólban kifejezett anyagmennyiség-változás (rövidebben mólszámváltozás). Mivel a kémiában a változásokat megállapodás szerint a (végállapot – kiindulási állapot) irányban vizsgáljuk,

$$\Delta \nu = \sum \nu_B - \sum \nu_A \quad (10.24)$$

10.2. példa

Mekkora a mólszámváltozás az alábbi reakcióban:



Megoldás:

$$\Delta \nu = 2 - (1 + 3) = -2$$

Bevezetve a

$$K_p = \frac{\prod p_B^{\nu_B}}{\prod p_A^{\nu_A}} \quad (10.25)$$

jelölést

$$\boxed{K = K_p \cdot (p^0)^{-\Delta \nu}} \quad (10.26)$$

Mivel egy adott reakcióban $\Delta \nu$ és p^0 állandó, így K_p is állandó lesz, pontosabban csak a hőmérséklet függvénye. Adott reakció esetén K_p számértéke attól függ, milyen egységekben helyettesítjük be a nyomást, dimenziója pedig (nyomás ^{$\Delta \nu$})-nak adódik.

Reális gázok homogén fázisú reakciója esetén a fugacitásokat kell használnunk (**9. fejezet**). Ha a gázelegy viselkedése ideális, alkalmazhatjuk a Lewis-Randall szabályt is, így az

$$a_i = \frac{f_i}{p^0} = \frac{\varphi_i y_i p}{p^0} \quad (10.27)$$

kifejezést kell behelyettesítenünk az aktivitások helyett a (10.19) egyenletbe:

$$K = \frac{\prod [\varphi_B^{v_B} (y_B p)^{v_B}]}{\prod [\varphi_A^{v_A} (y_A p)^{v_A}]} \cdot (p_0)^{\sum v_A - \sum v_B} \quad (10.28)$$

Az előbbiekhez hasonlóan válasszuk szét az azonos mennyiségeket:

$$K = \frac{\prod \varphi_B^{v_B}}{\prod \varphi_A^{v_A}} \cdot \frac{\prod (y_B p)^{v_B}}{\prod (y_A p)^{v_A}} \cdot (p^0)^{-\Delta v} \quad (10.29)$$

A fugacitási koefficiensekből képzett reakcióhányadosra a

$$K_\varphi = \frac{\prod \varphi_B^{v_B}}{\prod \varphi_A^{v_A}} \quad (10.30)$$

jelölés bevezetésével reális gázok esetén a termodinamikai egyensúlyi állandó a

$$\boxed{K = K_\varphi \cdot K_p \cdot (p^0)^{-\Delta v}} \quad (10.31)$$

alakban írható. Korábban beláttuk, hogy a (10.31) egyenlet utolsó tényezője adott reakció esetén állandó. Reális gázok esetén a másik két tényező külön-külön nyomásfüggő, de szorzatuk nem. A 10.1. táblázatban az ammónia-szintézisre közölt, kísérleti adatokból számolt értékek jól szemléltetik, hogy K_p értéke már nem túl nagy nyomások esetén is nyomásfüggő, míg a termodinamikai egyensúlyi állandó nem függ a nyomástól. A 100, ill. méginkább 300 bar nyomásnál látható eltérést az okozza, hogy átlépjük a Lewis-Randall szabály érvényességi határát, és a reakcióelegy már nem közelíthető az ideális elegy viselkedéssel.

10.1 táblázat Az $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$ reakció egyensúlya 450 °C-on

p (bar)	K_p	$K_p \cdot 10^3$ (bar) ⁻¹	$K \cdot 10^3$
10	0,995	6,6	6,6
30	0,975	6,8	6,6
50	0,95	6,9	6,6
100	0,89	7,3	6,5
300	0,70	8,9	6,2

10.4. A nyomás hatása a kémiai egyensúlyra

A (10.20) egyenlet alapján a termodinamikai egyensúlyi állandó független a nyomástól, értéke – amint majd később vizsgálni is fogjuk – csak a hőmérséklettől függ. Az egyszerűség kedvéért a reakcióelegy komponensei viselkedjenek tökéletes gázként, tehát a (10.22) egyenletet használhatjuk. A parciális nyomásokat Dalton törvénye szerint a $p_i = y_i \cdot p$ kifejezéssel helyettesítve (p a gázelegy össznyomása)

$$K = \frac{\Pi \left(\frac{y_B p}{p^0} \right)^{v_B}}{\Pi \left(\frac{y_A p}{p^0} \right)^{v_A}} \quad (10.32)$$

A már megszokott módon átalakítva a kifejezést és a

$$K_y = \frac{\Pi y_B^{v_B}}{\Pi y_A^{v_A}} \quad (10.33)$$

helyettesítés bevezetésével

$$K = K_y \left(\frac{p}{p^0} \right)^{\Delta v} \quad (10.34)$$

Δv -t a (10.24) egyenlettel már definiáltuk ([hivatkozás](#)), K_y az egyensúlyi móltörttekkel kifejezett tömeghatástört. Mivel K maga független a nyomástól, $\Delta v \neq 0$ esetén K_y nyomásfüggő kell legyen. A K_y az egyensúlyi összetételekből képzett hányados, így homogén gázreakciókban az egyensúlyi összetétel mólszámváltozás esetén függ a nyomástól. Vizsgáljuk ennek lehetséges eseteit.

1) $\Delta v = 0$ esetén a nyomással nem tudjuk befolyásolni az egyensúlyi elegy összetételét, mert a

$$K_y = K \left(\frac{p}{p^0} \right)^{-\Delta v} \quad (10.35)$$

kifejezés értelmében $K = K_y$, azaz nem függ a nyomástól.

2) $\Delta v > 0$, azaz a reakcióban mólszámnövekedés van: p növekedése csökkenti K_y értékét, nem kedvez a termékkepződésnek. Az egyensúly a kiindulási anyagok irányába tolódik el.

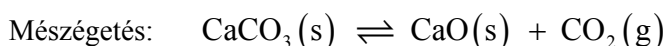
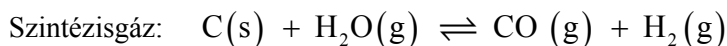
3) Ha $\Delta v < 0$, a (10.35) kifejezés alapján a nyomás növelésével K_y nő, azaz az összetétel a termékirányba tolódik el.

A 2) és 3) esetek a legkisebb kényszer elvének, avagy a Le Chatelier – Brown elvnek a megnyilvánulásai. Az egyensúlyban lévő rendszer a külső zavarásra úgy válaszol, hogy a zavaró hatás következményeit csökkentse. Egy egyensúlyra vezető gázreakcióban a nyomás növelése a molekulák számának csökkenését idézi elő, ami csökkenti a megnövelt nyomás hatását. Így a nyomás növelésével az asszociációs, csökkentésével a disszociációs gázreakciókat segíthetjük elő. A 3) esetnek megfelelő, mólszámcsökkenéssel (térfogatcsökkenéssel) végbemenő gázreakciókat tehát célszerű nagy nyomáson megvalósítani. Ennek megfelelően az ammónia szintézise ($\Delta v = -2$) az iparban több száz bar nyomáson történik. A 2) típusú folyamatokban viszont az alacsony nyomás kedvez a jó termékkihozatalnak.

4) Végül vizsgáljuk meg az inert gáz hatását. Ugyanakkora össznyomáson az inert gáz nem változtatja meg K_y értékét akkor sem, ha a reakció mólszámváltozással jár. Mivel azonban a móltört számításánál az inert gáz mólszámát is figyelembe kell venni, K_y állandósága ellenére az egyensúlyi összetétel a már korábban tárgyalt irányokba mozdul el. Így inert gáz hozzáadásával ugyancsak javíthatjuk a 2) típusú folyamatokban a termékkihozatalt.

10.5. Gáz-szilárd heterogén kémiai egyensúlyok

Heterogén reakciókról akkor beszélünk, ha a reagensek közül egy vagy több két különböző fázisban van jelen a reakció során. Az ipari gyakorlatban számos olyan folyamat van, melyben a termék előállítása szilárd és gáz halmazállapotú vegyületek reakciójával történik. Példaként említjük a szintézisgáz és generátorgáz előállítását (izzó szén + vízgőz ill. CO₂), a mészégetést:



A termodinamikai leírásnál meghatározó fontosságú a szilárd anyag(ok) tenziója.

1) A legtöbb esetben a szilárd reagensek tenziója elhanyagolhatóan kicsi, ilyenkor a reakció csak a szilárd – gáz határfelületen játszódik le. Írjuk fel a folyamat szabadentalpia-változását. A megszokott általános felírás helyett tegyünk különbséget a (s) és (g) halmazállapotú anyagok között, hiszen a szabadentalpiákat a halmazállapottól függően kell majd kifejtenuünk:

$$\Delta_r G = \sum \nu_B(g) \mu_B(g) - \sum \nu_A(g) \mu_A(g) + \sum \nu_B(s) \mu_B(s) - \sum \nu_A(s) \mu_A(s) = 0 \quad (10.36)$$

A gázhalmazállapotú vegyületeket az egyszerűség kedvéért kezeljük tökéletes gázként, így

$$\mu_i(g) = \mu_i^0(g) + RT \ln \frac{p_i}{p^0} \quad (10.37)$$

A standard kémiai potenciálok helyett használhatjuk a megfelelő moláris szabadentalpiákat is:

$$\mu_i^0(g) = G_{mi}^0(g) \quad (10.38)$$

A *szilárd* komponensek mindvégig tiszta állapotban vannak jelen, tehát koncentrációjuk a reakció előrehaladtával nem változik. Hanyagoljuk el a szilárd komponensek kémiai potenciáljának nyomásfüggését. Emlékezzünk, hogy

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial p}\right)_T = V_m, \quad (10.39)$$

szilárd anyagok moláris térfogata pedig a gázokéhoz képest elhanyagolható. Így a

$$\mu_i(s) = G_{mi}(s) = G_{mi}^0(s) \quad (10.40)$$

azonosság alkalmazható. A (10.36) képletbe behelyettesítve

$$\begin{aligned} & \sum \nu_B(s) G_{mB}^0(s) - \sum \nu_A(s) G_{mA}^0(s) + \sum \nu_B(g) G_{mB}^0(g) - \\ & - \sum \nu_A(g) G_{mA}^0(g) + RT \ln \frac{\Pi \left(\frac{p_B}{p^0}\right)^{\nu_B(g)}}{\Pi \left(\frac{p_A}{p^0}\right)^{\nu_A(g)}} = 0 \end{aligned} \quad (10.41)$$

Ismerjük fel, hogy a (10.41) összefüggés első két tagja a szilárd fázisú ($\Delta_r G^0(s)$), a harmadik és negyedik tag a gáz halmazállapotú ($\Delta_r G^0(g)$) résztvevők standard reakció szabadentalpia változását adja. Így

$$\Delta_r G^0(s) + \Delta_r G^0(g) = \Delta_r G^0 = -RT \ln K \quad (10.42)$$

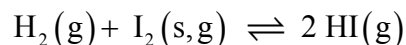
Vegyük észre, hogy $\Delta_r G^0$ kiszámításakor mindkét fázis standard szabadentalpiáját figyelembe kellett vennünk, de az egyensúlyi állandó – levezetésünk szerint – csak a gázhalmazállapotú komponensek parciális nyomásait tartalmazza.

10. 3. példa

Vizsgáljuk az előbb már felírt generátorgáz előállítás folyamatot:

$$\Delta_r G^0 = 2G_m^0(\text{CO}) - G_m^0(\text{C}) - G_m^0(\text{CO}_2) \quad \text{és} \quad K = \frac{\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0}\right)}$$

2) Vannak esetek, amikor nem tekinthetünk el a szilárd anyag tenziójától. Pl. a



folyamatban a jódnak mérhető tenziója van, így – amint azt a reakcióegyenlet felírása is jelzi – szilárd és gőz halmazállapotban egyaránt jelen van. Az ilyen rendszerek leírásánál kétfajta lehetőségünk van: homogén és heterogén gázreakcióként is kezelhetjük a problémát.

Homogén gázreakció esetén a (10.22) egyenlet erre a reakcióra

$$K = \frac{\left(\frac{p_{\text{HI}}}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right) \cdot \left(\frac{p_{\text{I}_2}}{p^0}\right)} \quad (10.43)$$

Mivel az elreagált jód szublimációval folyamatosan pótlódik a szilárd felületről, parciális nyomása állandónak vehető és így beépíthető K értékébe.

Heterogén gázreakcióként kezelve a problémát a (10.42) egyenletet követő megállapításnak megfelelően, kihagyjuk a jódot az egyensúlyi állandó felírásánál:

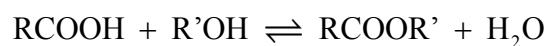
$$K' = \frac{\left(\frac{p_{\text{HI}}}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right)} \quad (10.44)$$

Amikor a $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$ egyenlet segítségével K , ill. K' értékét számoljuk, a homogén gázreakció kezelésnél a gázállapotú, K' -hez a szilárd halmazállapotú jód standard kémiai potenciálját kell behelyettesítenünk.

10.6. Kémiai egyensúlyok folyadékfázisban

A kémiai reakciók igen nagy hányadát folyadékfázisban hajtjuk végre. A koncentrációviszonyok miatt a leírás során meg kell különböztetnünk a *folyékony halmazállapotú reagensek* közt végbemenő reakciókat, ill. az oldott anyagok köztieket.

Az észterképződés egyik jellegzetes példája lehet az első típusnak:



A (10.19) egyenlőség aktivitásai a móltörtek segítségével:

$$a_i = {}^x\gamma_i \cdot x_i \quad (10.45)$$

Ennek behelyettesítésével

$$K = \frac{\Pi({}^x\gamma_B x_B)^{v_B}}{\Pi({}^x\gamma_A x_A)^{v_A}} \quad (10.46)$$

és a mennyiségek szokásos szétválasztása után a

$$K_\gamma = \frac{\Pi {}^x\gamma_B^{v_B}}{\Pi {}^x\gamma_A^{v_A}} \text{ ill. } K_x = \frac{\Pi x_B^{v_B}}{\Pi x_A^{v_A}} \quad (10.47)$$

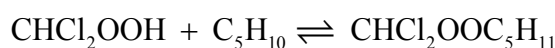
helyettesítéssel

$$K = K_\gamma \cdot K_x. \quad (10.48)$$

A korábban példaként felhozott észterképződésre pl.

$$K_x = \frac{x_{\text{RCOOR}'} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{RCOOH}} \cdot x_{\text{R}'\text{OH}}}$$

Ideális elegyekben $K=K_x$, eltérésük a nem ideális viselkedésre utalhat. K_x igen gyakran állandónak tekinthető reális elegyek esetén is, ha az aktivitási együtthatók nem mutatnak erős összetételfüggést, ill. az aktivitási együtthatót tartalmazó K_γ állandónak tekinthető. Így pl. a diklórecetsav és a pentén között 100 °C-on lejátszódó



észter-képződési reakciót vizsgálva azt tapasztalták, hogy

$$K_x = \frac{x_{\text{észter}}}{x_{\text{pentén}} \cdot x_{\text{diklórecetsav}}} = \text{állandó} = 2,25$$

a diklórecetsav/pentén molarány 1 – 15 közti széles intervallumban történő megváltoztatása esetén is.

A folyadékfázisú kémiai reakciók igen nagy hányada *oldószer* közegben játszódik le, ezért kényelmesebben dolgozhatunk a *c molaritással* vagy az *m molalitással*.

A moláris koncentráció segítségével a kémiai potenciál

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{c_i}{c^0} \quad (10.49)$$

Ezt a (10.20) egyenletbe helyettesítve és az azonos tényezők szétválasztása után a

$$K = \frac{\prod \left(\frac{\gamma_B c_B}{c^0} \right)^{\nu_B}}{\prod \left(\frac{\gamma_A c_A}{c^0} \right)^{\nu_A}} = \frac{\prod c_B^{\nu_B}}{\prod c_A^{\nu_A}} \cdot \frac{\prod \gamma_B^{\nu_B}}{\prod \gamma_A^{\nu_A}} \cdot (c^0)^{\sum \nu_A - \sum \nu_B} \quad (10.50)$$

kifejezéshez jutunk. Vezessük be a

$$K_\gamma = \frac{\prod c_B^{\nu_B}}{\prod c_A^{\nu_A}} \quad \text{és} \quad K_c = \frac{\prod \gamma_B^{\nu_B}}{\prod \gamma_A^{\nu_A}} \text{ jelölést. Így a (10.50) kifejezést a}$$

$$K = K_\gamma \cdot K_c \cdot (c^0)^{-\Delta \nu} \quad (10.51)$$

alakban írhatjuk.

Ha a koncentrációkat molalitásban adjuk meg, az előzőekhez hasonlóan a behelyettesítés, ill. a megfelelő csoportosítás és jelölések bevezetése után a

$$K = K_\gamma \cdot K_m \cdot (m^0)^{-\Delta \nu} \quad (10.52)$$

kifejezéshez jutunk.

Híg *nemelektrolitok* esetén, ha $c < 1$ mol/l

$$K_c \approx K_m \quad (10.53)$$

Elektrolitok esetén mint később látni fogjuk, az aktivitási koefficienseket figyelembe kell vennünk.

A különböző módon felírható egyensúlyi állandók és a termodinamikai egyensúlyi állandó kapcsolatát foglalja össze a 10.3 táblázat.

10.3. táblázat A termodinamikai egyensúlyi állandó felírásának lehetőségei mérhető mennyiségekkel

termodinamikai egyensúlyi állandó		$K = \frac{\Pi a_B^{v_B}}{\Pi a_A^{v_A}}$	
gázok	tökéletes gáz	$K = K_p \cdot (p^0)^{-\Delta v}$	$K_p = \frac{\Pi p_B^{v_B}}{\Pi p_A^{v_A}}$
		$K = K_y \left(\frac{p}{p^0} \right)^{\Delta v}$	$K_y = \frac{\Pi y_B^{v_B}}{\Pi y_A^{v_A}}$
	reális gáz	$K = K_\phi \cdot K_p \cdot (p^0)^{-\Delta v}$	$K_\phi = \frac{\Pi \phi_B^{v_B}}{\Pi \phi_A^{v_A}}$
folyadékok	móltört	$K = K_\gamma \cdot K_x$	$K_\gamma = \frac{\Pi^x \gamma_B^{v_B}}{\Pi^x \gamma_A^{v_A}}$ és $K_x = \frac{\Pi x_B^{v_B}}{\Pi x_A^{v_A}}$
	mólkoncentráció	$K = K_\gamma \cdot K_c \cdot (c^0)^{-\Delta v}$	$K_\gamma = \frac{\Pi^c \gamma_B^{v_B}}{\Pi^c \gamma_A^{v_A}}$ és $K_c = \frac{\Pi c_B^{v_B}}{\Pi c_A^{v_A}}$
	molalitás	$K = K_\gamma \cdot K_m \cdot (m^0)^{-\Delta v}$	$K_\gamma = \frac{\Pi^m \gamma_B^{v_B}}{\Pi^m \gamma_A^{v_A}}$ és $K_m = \frac{\Pi m_B^{v_B}}{\Pi m_A^{v_A}}$

10.7. Az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggése

A (10.20) összefüggés elemzésénél már beláttuk, hogy K csak a hőmérséklet függvénye. A következőben ennek differenciálegyenletét fogjuk meghatározni. Ehhez fejezzük ki $\ln K$ -t és írjuk fel a hőmérséklet szerinti deriváltját:

$$\ln K = -\frac{1}{R} \cdot \frac{\Delta_r G^0}{T} \quad (10.54)$$

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = -\frac{1}{R} \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G^0}{T} \right) \quad (10.55)$$

A deriválás azonosságai alapján hányados deriváltja

$$\left(\frac{u}{v}\right)' = \frac{u'v - uv'}{v^2} \quad (10.56).$$

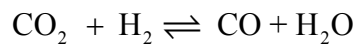
Így a (10.55) kifejezés jobboldali $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right)$ parciális differenciálja más alakban is felírható. Kihasználjuk, hogy állandó nyomáson a szabadentalpia hőmérséklet szerinti parciális differenciálja az entrópiával azonos:

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = \frac{T\left(\frac{\Delta_r G^0}{\partial T}\right)_p - \Delta_r G^0}{T^2} = \frac{-T\Delta_r S^0 - \Delta_r G^0}{T^2} = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2} \quad (10.57)$$

Így a standard reakciószabadentalpia hőmérsékletfüggését megadó Gibbs-Helmholtz egyenlethez jutunk (lásd 8.115 összefüggés). Aktualizáljuk ezt a (10.55) egyenletre:

$$\boxed{\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}} \quad (10.58)$$

Ez az ún. van't Hoff egyenlet. Vegyük észre, hogy mivel K csakis a hőmérséklettől függ, a ∂ parciális differenciál jelölés helyett d -t használhatunk. Az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggését tehát alapvetően a reakció entalpiaváltozása határozza meg. A 10.4. táblázat a



ún. vízgáz-reakció egyensúlyi állandóit tartalmazza különböző hőmérsékleteken.

10. 4. táblázat A vízgáz-reakció egyensúlyi állandói

Hőmérséklet, K	600	800	1000	1200	1400	1750	2000
K_p	0,036	0,25	0,72	1,4	2,3	3,7	4,7

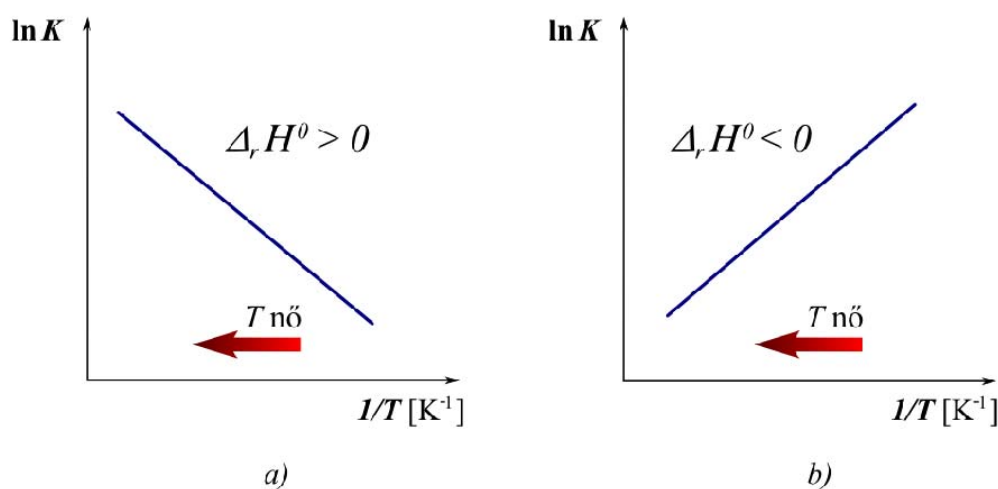
Ha $\Delta_r H^0 > 0$, azaz a reakció *endoterm*, a (10.58) egyenlet jobboldala pozitív, így $\ln K$ nő a hőmérséklet növekedésével. Mivel $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{1}{K} \cdot \frac{dK}{dT}$, K -ra hasonló megállapítást tehetünk. *Exoterm* reakciókban $\Delta_r H^0 < 0$, így a hőmérséklet emelése az *egyensúlyi állandó csökkenésével* jár. Exoterm reakciónál tehát a K értéke alacsony hőmérsékleten előnyösebb lehet. A hőmérséklet tetszés szerinti csökkentésének határt szab azonban, hogy az lassítja a reakció időbeli lefolyását.

K hőmérsékletfüggése a Le Chatelier elv egy újabb megnyilvánulása: a rendszer a hőmérséklet növelését hőelnyelő (endoterm), a hőmérséklet csökkenését hőtermelő (exoterm) irányú eltolódással kompenzálja.

A (10.58) egyenlet segítségével, $\Delta_r H^0$ hőmérsékletfüggésének ismeretében a termodinamikai egyensúlyi állandó tetszőleges hőmérsékletre pontosan átszámítható. Viszonylag szűk hőmérséklet tartományban $\Delta_r H^0$ hőmérsékletfüggésétől eltekinthetünk. Ekkor a (10.58) integrálásával

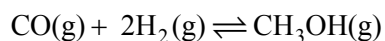
$$\ln K = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \text{konst.} \quad (10.59)$$

közelítő formulához jutunk. Ha a különböző hőmérsékleten meghatározott egyensúlyi állandók logaritmusát $1/T$ függvényében ábrázoljuk, az egyenes meredekségéből becsülhetjük a reakcióhőt (10.2. ábra).

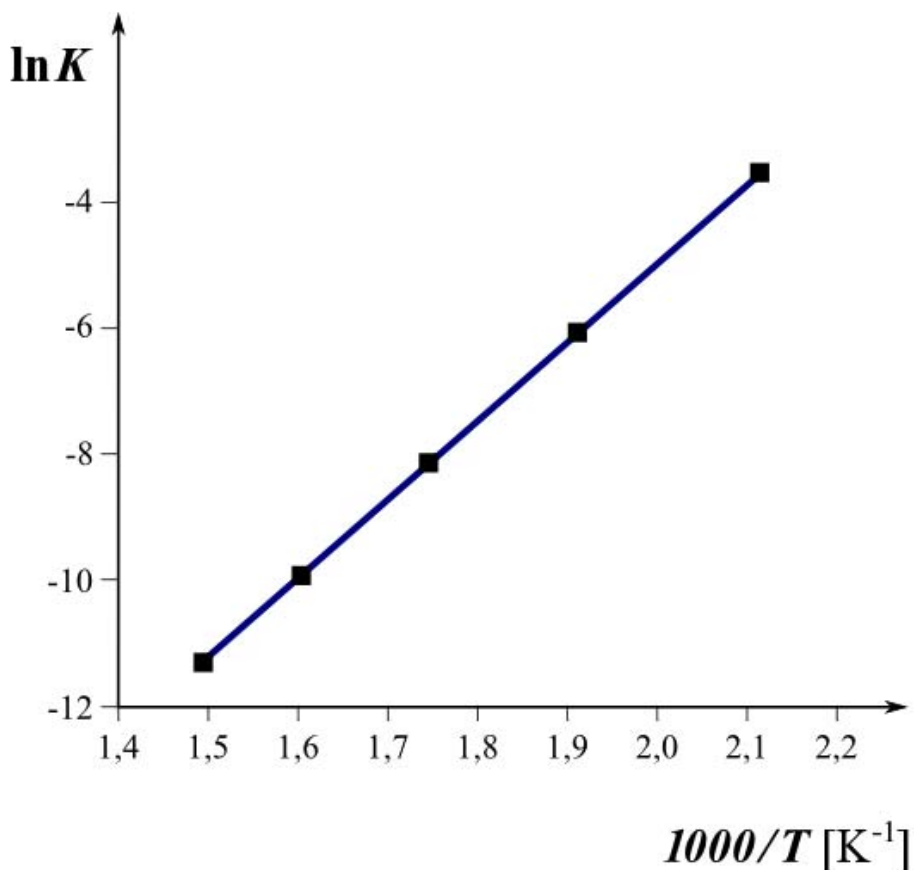


10.2. ábra A reakcióhő becsülése az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggése alapján endoterm (a) és exoterm (b) reakciók esetén

A 10.3. ábra a



exoterm reakció egyensúlyi állandójának hőmérsékletfüggését mutatja.



10.3. ábra A $\text{CO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(g)}$ reakció egyensúlyi állandójának függése a hőmérséklettől

10.8. Egyensúlyok elektrolitokban

Elektrolitnak nevezzük azokat a vegyületeket, amelyeknek vizes oldata vagy olvadéka elektromos áram vezetésére képes. Ez az elektrolitos disszociáció révén létrejövő pozitív töltésű kationok és negatív töltésű anionok mozgékonyásával magyarázható.

A nemionos rendszerek, ill. az elektrolitok elkülönített kezelésének magyarázata, hogy a viszonylag szabadon mozgó ionok között fellépő hosszú hatótávolságú *elektrosztatikus kölcsönhatások* miatt még a híg oldatok sem tekinthetők ideálisnak.

Az ionokra jellemző töltésük előjele és nagysága. Az N_A Avogadro-állandó és az elektron e elemi töltése ismeretében egyszerűen kiszámítható z töltésszámú ionok elektromos töltése:

$$z \cdot e \cdot N_A = z \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = z \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = z \cdot F \quad (10.60)$$

$$F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

az ún. Faraday-állandó. Ez tehát éppen egy mólnyi egyszeres pozitív töltésű ion töltése.

Mivel a térfogatok additivitása elektrolitok esetén a nem ideális viselkedés miatt szigorúan nem áll fenn, ezért a molaritás helyett sok esetben előnyösebb lehet a molalitás használata.

Egy c_0 kiindulási koncentrációjú KA általános képletű kation-anion párból álló vegyület elektrolitos disszociációját a következő módon írhatjuk fel:



Ha a disszociáció teljes, erős, ha részleges, gyenge elektrolitokról beszélünk. Ez utóbbiakban a disszociáció mértékét az α disszociációfokkal jellemezhetjük, mely a disszociált molekulák hányadát adja meg. $0 \leq \alpha \leq 1$.

Vizsgáljuk a (10.61) reakcióegyenletet.

A kiindulási koncentrációk $c_0 \quad 0 \quad 0$

az egyensúlyi koncentrációk $c_0(1-\alpha) \quad c_0\alpha \quad c_0\alpha$

A molaritásokkal felírható egyensúlyi állandó így

$$K_c = \frac{\alpha^2 c_0}{1-\alpha} \quad (10.62)$$

Híg elektrolit-oldatoknál gyakran élhetünk a $K_\gamma =$ állandó feltételezéssel, ezért a (10.51) összefüggés alapján K_c is állandó. A (10.62) egyenletből következik, hogy a disszociáció mértéke függ a koncentrációtól, α értéke a hígítással nő.

A kémiai gyakorlatban kiemelkedő szerepe van a híg vizes elektrolitoknak. *Autoprotolitikus* (önmagát protonálni képes) tulajdonsága miatt maga a víz is elektrolitnak tekinthető, mert a



folyamatban hidrónium- és hidroxil ionokra esik szét. A folyamat egyensúlyi állandója

$$K = \frac{a_{(\text{H}_3\text{O}^+)} \cdot a_{(\text{OH}^-)}}{a_{(\text{H}_2\text{O})}^2} \quad (10.64)$$

A víz nevezőben szereplő aktivitása állandó, ezért beépíthetjük az egyensúlyi állandóba

$$K_w = a_{(\text{H}_3\text{O}^+)} \cdot a_{(\text{OH}^-)} \quad (10.65)$$

az ún. víziionszorzat, melynek értéke 22 °C-on $K_w \approx 10^{-14}$.

Amint azt már az egyensúlyi állandó bevezetésénél érintettük, K értékének a nagyságrendje a meghatározó, ezért gyakran tízes alapú negatív logaritmusát, pK -t használjuk:

$$pK = -\lg K \quad (10.66)$$

Így $pK_w = 14$.

Hasonló módon a hidrogén-ion aktivitás:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (10.67)$$

Semleges oldatban $a_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = a_{(\text{OH}^-)}$, ezért ha $pK_w = 14$, $\text{pH} = 7$ -nek adódik. Mivel azonban K_w értéke hőmérsékletfüggő, a tiszta víz pH -értéke is függ a hőmérséklettől (10.5. táblázat).

10.5. táblázat A víziionszorzat és a tiszta víz pH-jának hőmérséklet-függése

Hőmérséklet, °C	K_w	pH
0	$0,13 \cdot 10^{-14}$	7,45
10	$0,36 \cdot 10^{-14}$	7,07
20	$0,86 \cdot 10^{-14}$	7,04
22	$1,00 \cdot 10^{-14}$	7,00
25	$1,27 \cdot 10^{-14}$	6,95
30	$1,89 \cdot 10^{-14}$	6,87
40	$3,80 \cdot 10^{-14}$	6,71

Savak és bázisok disszociációs egyensúlya

A Brønsted-Lowry sav-bázis elmélet szerint a savak proton, azaz hidrogén-ion leadására, a bázisok a proton megkötésére alkalmas vegyületek.

A HA általános képletű sav



disszociációjának egyensúlyi állandója (az a alsó index az angol acid (sav) szó rövidítése)

$$K_a = \frac{a_{(\text{H}_3\text{O}^+)} \cdot a_{(\text{A}^-)}}{a_{(\text{HA})}} \quad (10.69)$$

és

$$pK_a = -\lg K_a \quad (10.70)$$

A víz állandónak tekinthető aktivitását beépítettük K_a -ba. Minél erősebb egy sav, annál nagyobb K_a , ill. annál kisebb pK_a értéke.

Egy egyértékű B bázis



disszociációjának egyensúlyi állandója, a vízakaktivitást a korábbi módon kezelve,

$$K_b = \frac{a_{(\text{BH}^+)} \cdot a_{(\text{OH}^-)}}{a_{(\text{B})}} \quad (10.72)$$

és

$$pK_b = -\lg K_b. \quad (10.73)$$

A *b* alsó index az angol base (bázis) szó rövidítése.

A Brønsted-Lowry osztályozás szerint a (10.68) egyenlet jobb oldalán szereplő A^- bázisként, a (10.71) jobb oldalán szereplő BH^+ savként fog viselkedni:



(10.74)-re

$$K_b = \frac{a_{(\text{AH})} \cdot a_{(\text{OH}^-)}}{a_{(\text{A}^-)}} \quad (10.76)$$

és (10.75)-re

$$K_a = \frac{a_{(\text{B})} \cdot a_{(\text{H}_3\text{O}^+)}}{a_{(\text{BH}^+)}} \quad (10.77)$$

Az összetartozó (10.69) és (10.76) szorzata

$$K_a \cdot K_b = \frac{a_{(\text{H}_3\text{O}^+)} \cdot a_{(\text{A}^-)}}{a_{(\text{HA})}} \cdot \frac{a_{(\text{AH})} \cdot a_{(\text{OH}^-)}}{a_{(\text{A}^-)}} = K_w \quad (10.78)$$

ill. (10.72) és (10.77) szorzata

$$K_a \cdot K_b = \frac{a_{(\text{BH}^+)} \cdot a_{(\text{OH}^-)}}{a_{(\text{B})}} \cdot \frac{a_{(\text{B})} \cdot a_{(\text{H}_3\text{O}^+)}}{a_{(\text{BH}^+)}} = K_w, \quad (10.79)$$

azaz mindkét esetben a vízionszorozattal azonos. Így

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w \quad (10.80)$$

Ennek alapján adott sav és a belőle származó bázis, ill. a bázis és a hozzá tartozó (konjugált) sav K ill. $\text{p}K$ értékei egymásba átszámíthatók.

A 10.6. táblázat néhány sav és bázis esetén tartalmazza K és $\text{p}K$ értékeit.

10.6. táblázat Savak és bázisok disszociációs állandói

	Vegyület	Képlet	K_a	pK_a	K_b	pK_b
Savak	hidrogén-fluorid	HF	$3,5 \cdot 10^{-4}$	3,45	$2,9 \cdot 10^{-11}$	10,55
	hangyasav	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75	$5,6 \cdot 10^{-11}$	10,25
	benzoesav	C_6H_5COOH	$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,19	$1,5 \cdot 10^{-10}$	9,81
	ecetsav	CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75	$5,6 \cdot 10^{-10}$	9,25
	hipoklórossav	HClO	$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,53	$3,3 \cdot 10^{-7}$	6,47
	hidrogén-cianid	HCN	$4,9 \cdot 10^{-10}$	9,31	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,69
	fenol	C_6H_5OH	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,98	$7,7 \cdot 10^{-5}$	4,11
Bázisok	karbamid	$CO(NH_2)_2$	$70,7 \cdot 10^{-1}$	0,10	$1,3 \cdot 10^{-14}$	13,90
	anilin	$C_6H_5NH_2$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	4,63	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37
	piridin	C_5H_5N	$5,6 \cdot 10^{-6}$	5,35	$1,8 \cdot 10^{-9}$	8,75
	nikotin	$C_{10}H_{11}N_2$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	8,02	$1,0 \cdot 10^{-6}$	5,98
	ammónia	NH_3	$5,6 \cdot 10^{-10}$	9,25	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
	trimetilamin	$(CH_3)_3N$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	9,81	$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,19
	metilamin	CH_3NH_2	$2,8 \cdot 10^{-11}$	10,56	$3,6 \cdot 10^{-4}$	3,44
	dimetilamin	$(CH_3)_2NH$	$1,9 \cdot 10^{-11}$	10,73	$5,4 \cdot 10^{-4}$	3,27

10.9. Aktivítások és kémiai potenciálok elektrolitokban

Az elektrolitok leírását bonyolítja, hogy az ellentétes töltésű ionok mindig együtt vannak jelen a rendszerben. Ezért az ionfajták egyéni kémiai potenciálja kísérletileg nem határozható meg, csak a belőlük felépülő semleges rendszereké.

Példaként vizsgáljunk meg egy egyszeres töltésű szimmetrikus, azaz azonosan egységnyi töltésű kationból és anionból álló, ill. egy aszimmetrikus, pl. egy kétszeres töltésű kationt és két egyszeres töltésű aniont tartalmazó vegyületet.

Az elsőre példánk lehet a NaCl vizes oldata. A Na^+ és a Cl^- ion kémiai potenciálja

$$\mu_{\text{Na}^+} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{Na}^+}} \right)_{T,p,n_{\text{Cl}^-},n_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (10.81)$$

ill.

$$\mu_{\text{Cl}^-} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{Cl}^-}} \right)_{T,p,n_{\text{Na}^+},n_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (10.82)$$

A NaCl-é e két potenciál összege lesz

$$\mu_{\text{NaCl}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{NaCl}}} \right)_{T,p,n_{\text{H}_2\text{O}}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{Na}^+}} \right)_{T,p,n_{\text{Cl}^-},n_{\text{H}_2\text{O}}} + \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{Cl}^-}} \right)_{T,p,n_{\text{Na}^+},n_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (10.83)$$

azaz

$$\mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{Na}^+} + \mu_{\text{Cl}^-} \quad (10.84)$$

Mivel az egyes ionok kémiai potenciája függ a koncentrációjuktól, helyettesítsük azt ezt leíró

$$\mu_{\text{Na}^+} = \mu_{\text{Na}^+}^0 + RT \ln a_{\text{Na}^+} \quad (10.85)$$

$$\mu_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{Cl}^-}^0 + RT \ln a_{\text{Cl}^-}, \quad (10.86)$$

kifejezéseket a (10.84) egyenletbe:

$$\mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{Na}^+}^0 + RT \ln a_{\text{Na}^+} + \mu_{\text{Cl}^-}^0 + RT \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (10.87)$$

A két ionfajta standard kémiai potenciálját (10.84)-nek megfelelően összevonva

$$\mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{NaCl}}^0 + RT \ln(a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}) \quad (10.88)$$

Mivel a_{Na^+} , ill. a_{Cl^-} - mint már korábban említettük – külön-külön nem vizsgálható, célszerű definiálnunk egy közepes aktivitást:

$$a_{\pm} = \sqrt{a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}} \quad (10.89)$$

Így a

$$\mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{NaCl}}^0 + RT \ln a_{\pm}^2 \quad (10.90)$$

kifejezéshez jutunk.

Másik példánk legyen a CaCl_2 oldat. Az előbbi gondolatmenet alapján

$$\mu_{\text{CaCl}_2} = \mu_{\text{Ca}^{2+}} + 2\mu_{\text{Cl}^-} \quad (10.91)$$

és

$$\mu_{\text{CaCl}_2} = \mu_{\text{CaCl}_2}^0 + RT \ln(a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2) \quad (10.92)$$

A közepes aktivitás ebben az esetben:

$$a_{\pm} = \sqrt[3]{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2} \quad (10.93)$$

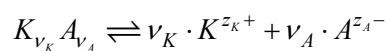
Így a (10.90)-nek megfelelő összefüggésünk a CaCl_2 esetén

$$\mu_{\text{CaCl}_2} = \mu_{\text{CaCl}_2}^0 + RT \ln a_{\pm}^3 \quad (10.94)$$

alakú lesz.

A két példa alapján tetszőleges $K_{\nu_K} A_{\nu_A}$ képletű elektrolitra a következőképpen általánosíthatjuk a (10.90)-nek, ill. (10.94)-nek megfelelő kifejezést.

A disszociációs egyenlet



K ill., A a kationt és az aniont, ν és z az alsó indexnek megfelelően a kation (K) ill. az anion (A) sztöchiometriai együtthatója, ill. töltése.

A közepes aktivitás általános formája:

$$a_{\pm} = \sqrt[\nu]{a_K^{v_K} \cdot a_A^{v_A}}, \quad (10.95)$$

$$\text{ahol } \nu = v_K + v_A \quad (10.96)$$

Így az elektrolit kémiai potenciálja

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a_{\pm}^{\nu} = \mu^0 + \nu RT \ln a_{\pm} \quad (10.97)$$

Ha az elektrolit molalitását ismerjük, az aktivitásokat a következő formában írhatjuk fel:

$$a_K = \gamma_K \cdot \frac{m_K}{m^0} \quad (10.98)$$

ill.

$$a_A = \gamma_A \cdot \frac{m_A}{m^0} \quad (10.99)$$

m^0 az egységnyi molalitás, aminek segítségével az aktivitáshoz hasonlóan dimenziómentes formában tudjuk felírni a kifejezéseket.

Helyettesítsük be (10.98) és (10.99)-et a közepes aktivitás (10.95) általános kifejezésébe, majd rendezzük át a kifejezést:

$$a_{\pm} = \sqrt[\nu]{\gamma_K^{v_K} \cdot \left(\frac{m_K}{m^0}\right)^{v_K} \cdot \gamma_A^{v_A} \cdot \left(\frac{m_A}{m^0}\right)^{v_A}} = \sqrt[\nu]{\gamma_K^{v_K} \cdot \gamma_A^{v_A} \cdot \frac{m_K^{v_K} \cdot m_A^{v_A}}{(m^0)^{\nu}}}. \quad (10.100)$$

Vezessük be a következő jelöléseket:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[\nu]{\gamma_A^{v_A} \cdot \gamma_K^{v_K}} \quad (10.101)$$

és

$$m_{\pm} = \sqrt[\nu]{m_A^{v_A} \cdot m_K^{v_K}} \quad (10.102)$$

γ_{\pm} az ún. közepes aktivitási koefficiens és a m_{\pm} közepes molalitás. Ezzel a (10.90) kifejezés a lényegesen egyszerűbb

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot \frac{m_{\pm}}{m^0} \quad (10.103)$$

formában írható fel.

10.4. példa

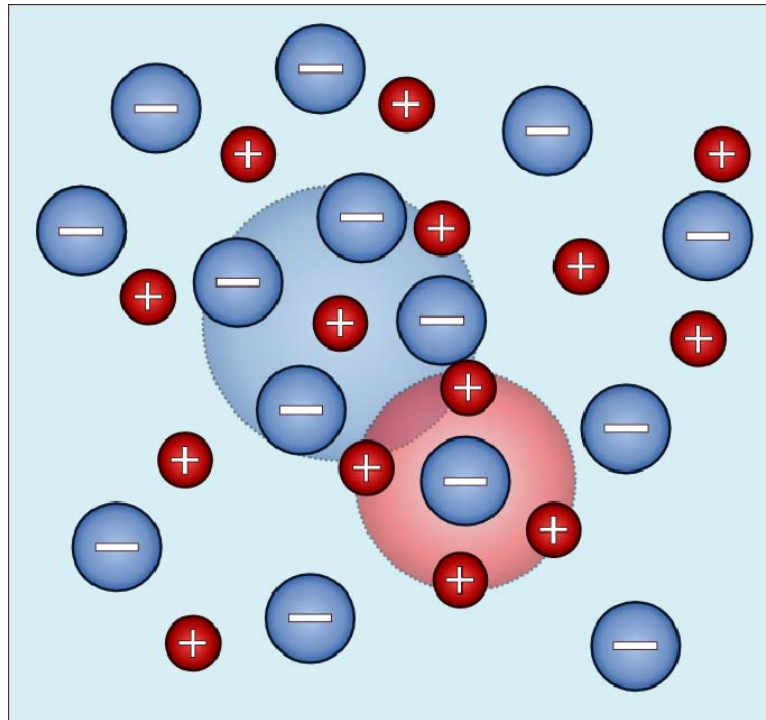
Számítsuk ki a 0,2 mol/kg molalitású $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ oldat közepes molalitását.

$$\underline{m_{\pm}} = \sqrt[5]{0,4^2 \cdot 0,6^3} = \underline{0,51 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}}$$

10.10. A Debye-Hückel elmélet alapjai

Amint említettük, az elektrolitoldatok még híg esetben sem tekinthetők ideálisnak, így az aktivitási koefficiens 1-től eltérő érték. A közepes aktivitási koefficiens meghatározásának egy módját a holland származású Debye és német Hückel által 1923-ban kidolgozott rendkívül leegyszerűsített, de igen szemléletes leírás alapján tárgyaljuk.

Az elektrosztatikus kölcsönhatás miatt az ionok nem egyenletesen oszlanak el az oldatfázisban, hanem az ellentétes töltésű ion környezetében nagyobb mennyiségben található. Ennek következtében egy kation körül anion-, egy anion körül pedig kationfelesleg alakul ki. Az egy-egy ion körül kialakuló gömbszimmetrikus ionfelhőket *ionatmoszférának* hívjuk (10.3.ábra).



10.5. ábra. Az ionatmoszféra kialakulása

Az ideálistól való eltérés oka az elektrosztatikus kölcsönhatás, tehát olyan mennyiséget kell találnunk, amely az ionnak nem csak a koncentrációját, hanem a töltését is figyelembe veszi. Ez lesz az I ionerősség. Számítása a molaritással ill. az esetünkben kívánatosabb molalitással az

$$I = 0,5 \cdot \sum c_i \cdot z_i^2 \quad (10. 104)$$

ill. a

$$I = 0,5 \cdot \sum m_i \cdot z_i^2 \quad (10.105)$$

képlet alapján történhet.

Példa

Számítsuk ki a $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ -es NaCl, a $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ -es MgSO_4 és egy $0,02 \text{ mol} / \text{dm}^3$ NaCl-t és $0,050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$ -t tartalmazó oldat ionerősségét.

Megoldás:

$$I_{NaCl} = 0,5 \cdot [0,02 \cdot (+1)^2 + 0,02 \cdot (-1)^2] = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$I_{MgSO_4} = 0,5 \cdot [0,05 \cdot (+2)^2 + 0,05 \cdot (-2)^2] = 0,5 \cdot 8 \cdot 0,05 = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

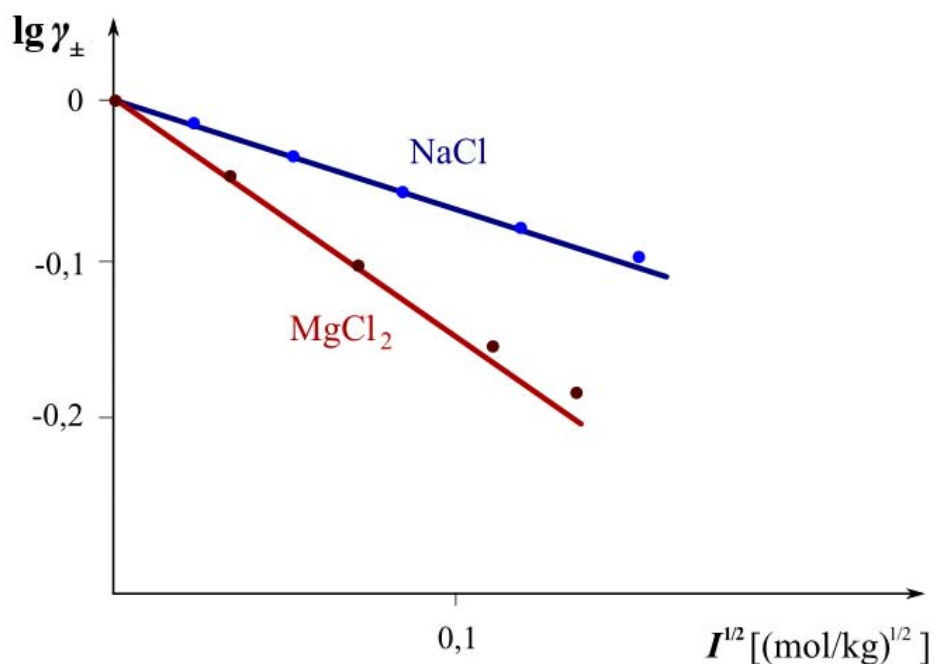
$$I_{NaCl+Na_2SO_4} = 0,5 \cdot [0,02 \cdot (+1)^2 + 0,02 \cdot (-1)^2 + 0,1 \cdot (+1)^2 + 0,05(-2)^2] = 0,17 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

A vonzó kölcsönhatás az ionok energiáját és így kémiai potenciálját is csökkenti a kölcsönhatás nélküli (ideális) állapothoz képest. Ezért az aktivitási koefficiens kisebb lesz 1-nél. A közepes aktivitási együttható - a levezetés mellőzésével - a

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_K \cdot z_A| \cdot A \cdot \sqrt{I} \quad (10.106)$$

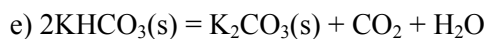
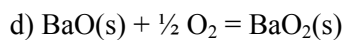
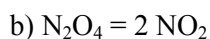
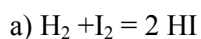
egyenlettel számítható. Mivel a (10.106) egyenlet érvényessége az igen kis ionerősségű (kb. $I < 0,001 \text{ mol kg}^{-1}$) elektrolitokra korlátozódik, a kifejezés Debye-Hückel határtörvény néven vált ismertté. Az A tényező értéke az oldószer permittivitásától, sűrűségétől és a rendszer hőmérsékletétől függ. Vizes oldatra 25 °C-on

$$A=0,509 \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right)^{-\frac{1}{2}}. \text{ A (10.106) egyenlet érvényességét szemlélteti a 10.4. ábra.}$$



10.4. ábra A Debye-Hückel határtörvény érvényesülése vizes NaCl és MgCl_2 esetén 25°C-on.

10.5. példa. Írjuk fel aktivitásokkal a következő reakciók egyensúlyi állandóját. Ügyeljünk arra, hogy a szilárd résztvevők ne szerepeljenek az egyensúlyi állandóban. Ahol nem jelöltük a halmazállapotot, az gázállapotot jelent.



Megoldás

$$\text{a) } K = \frac{a_{\text{HI}}^2}{a_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{I}_2}} \quad \text{b) } K = \frac{a_{\text{NO}_2}^2}{a_{\text{N}_2\text{O}_4}} \quad \text{c) } K = \frac{a_{\text{CO}}^2}{a_{\text{CO}_2}} \quad \text{d) } K = a_{\text{O}_2}^{-1/2}$$

$$e) K = a_{CO_2} \cdot a_{H_2O}$$

Megjegyzés: Tökéletes gáz közelítésben az aktivitások helyébe p_i/p_0 -t írhatunk.

10.6. példa. Az ecetsav disszociációs állandója vizes oldatban 25 °C-on $1,75 \cdot 10^{-5}$. Mekkora a disszociációfok az a) 1 mólos ill. b) 0,1 mólos ecetsav oldatban?

Megoldás

$$K_c = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}, \alpha\text{-ra nézve másodfokú egyenlethez vezet.}$$

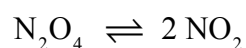
$$a) 1,75 \cdot 10^{-5} = \frac{\alpha^2 \cdot 1}{1 - \alpha} \rightarrow \alpha = 0,0042 \text{ (0,42 \%)}$$

$$b) 1,75 \cdot 10^{-5} = \frac{\alpha^2 \cdot 0,1}{1 - \alpha} \rightarrow \alpha = 0,013 \text{ (1,3 \%)}$$

Megjegyzések:

1. Minél hígabb az oldat, annál nagyobb mértékben disszociál.
2. Jelen esetben a nevezőben az 1 mellett elhanyagolhattuk volna α -t. Így egyszerű négyzetgyökvonással is megkaphattuk volna a disszociációfokot (két értékes jegy pontossággal).

10.7. példa. 25 °C-on és 1 bar nyomáson a gáz halmazállapotú nitrogén-tetroxid 18,6 %-a disszociál következő egyenlet szerint:



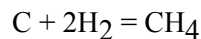
Számítsuk ki a reakció egyensúlyi állandóját, ha a gázelegy tökéletes gázként viselkedik.

Megoldás

Először határozzuk meg az NO₂ móltörtjét az egyensúlyi gázelegyenben. 1 mól N₂O₄-ből 0,186 mól disszociál (0,814 mól molekuláris állapotban marad), és 2·0,186 = 0,372 mól NO₂ keletkezik. Az NO₂ móltörtje 0,372/(0,372+0,814) = 0,314. Az N₂O₄ móltörtje 1 - 0,314 = 0,686.

$$\underline{K} = K_y \cdot \left(\frac{p}{p^0} \right)^{\Delta v} \quad \text{Mivel } p = p^0, \underline{K} = K_y = 0,314^2/0,686 = \underline{0,14}.$$

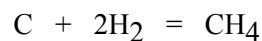
10.8. példa Egy 5 dm³-es reaktorba szenet és 10 bar nyomású hidrogént helyezünk, majd 1000 K hőmérsékletre hevítjük. Legalább mennyi szén szükséges, hogy a



reakció egyensúlya beállhasson, ha $K=0,10$.

Megoldás

A reaktorban a nyomás folyamatosan változik, tehát célszerű a nyomásfüggetlen K_p -vel számolni (10.26 összefüggés). A parciális nyomások állandó térfogaton az anyagmennyiségekkel arányosak. Az egyensúlyi parciális nyomások (bar):



$$- \quad 10-2x \quad x$$

Mivel csak a gázfázisú reakciópartnerek együtthatóit kell figyelembe venni $\Delta v = -1$.

Így

$$K_p = K \cdot (p^0)^{-1} = 0,10 \text{ bar}^{-1}$$

$$0,10 = \frac{x}{(10 - 2x)^2}$$

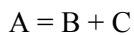
amiből metán egyensúlyi parciális nyomása, $x=2,5$ bar.

Ez az

$$n_1 = \frac{p_1 V}{RT} = \frac{250 \cdot 5}{8,314 \cdot 1000}$$

összefüggés alapján megfelel 0,150 mol-nak. A reakcióhoz legalább ugyanennyi, tehát 0,150 mol, azaz 1,8 g szén kell. Ha ennél kevesebb volt, akkor bár a szén teljesen elfogy, a fenti reakció egyensúlya nem tud beállni.

10.9. példa. Az



tökéletes gáz reakcióban 1 bar állandó nyomáson adott hőmérsékleten az A gáz 30 %-a bomlik el. Hány %-a bomlik el ugyanezen a hőmérsékleten 1 bar állandó nyomáson, ha (mólban kifejezve) tízszeres mennyiségű inert gázt adunk hozzá?

Megoldás

Hasonlóan az előző feladathoz $K = K_y$, mivel a nyomás 1 bar, és ez nem változik az inert gáz jelenléte miatt sem. Először számítsuk ki az egyensúlyi állandót.

1 mol A gázból 0,3 mól B és ugyanennyi C keletkezik. (0,7 mol A marad).

$$A \text{ móltörték: } y_A = 0,7/1,3 = 0,538, \quad y_B = y_C = 0,3/1,3 = 0,231.$$

$$K = K_y = 0,231^2/0,538 = 0,099.$$

Legyen az elbomlás mértéke (konverzió) inert gáz jelenlétében w . Egy mol A-ból w mol B és w mol C keletkezik, $1-w$ mól A marad, továbbá jelen van a 10 mol inert gáz. A móltörték: $y_A = (1-w)/(11+w)$, $y_B = y_C = w/(11+w)$.

$$K = K_y = 0,099 = \frac{\frac{w}{11+w} \cdot \frac{w}{11+w}}{\frac{1-w}{11+w}}$$

Ez w -re másodfokú egyenlet:

$$1,099 w^2 + 0,99 w - 1,089 = 0 \quad \underline{w = 0,64}, \text{ tehát A 64 \% -a bomlik el.}$$

Megjegyzés: Az inert gáz jelenléte nem változtatja meg az egyensúlyi állandót, de a konverziót megnöveli. (Molekulaszám-növekedéssel járó reakció.)