

KÉMIAI REAKCIÓK EGYENSÚLYA: RÉSZLETES TÁRGYALÁS

KÉMIAI REAKCIÓK SZABADENTALPIA-VÁLTOZÁSA

Kémiai reakciók egyensúlya

Vizsgáljuk az alábbi általánosított reakcióegyenlettel leírt kémiai reakciót állandó T és p mellett:

$$0 = \sum_B \nu_B B .$$

A TD-i rendszer szabadentalpia változása:

$$dG = \sum_B \mu_B dn_B \leq 0 .$$

A kémiai reakció viszont kényszerfeltételként jelenik meg, ezt a reakcióextenzitás (reakció-koordináta) bevezetésével vehetjük figyelembe!

Emlékezzünk:

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$$

Ebből kifejezve az anyagmennyiség megváltozását

$$\nu_B d\xi = dn_B ,$$

majd behelyettesítve a szabadentalpia megváltozását leíró egyenlőtlenségbe:

$$dG = \sum_B \nu_B \mu_B d\xi \leq 0 .$$

Az egyenlet mindkét oldalát elosztva a reakcióextenzitás kis infinitezimális megváltozásával kapjuk meg egy kémiai reakció spontán lejátszódásának, vagy az egyensúly elérésének feltételét:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B \leq 0$$

Az egyenlet bal oldalán álló mennyiséget reakció szabadentalpia-változásnak (egyszerűbben reakció szabadentalpiának) nevezzük:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}.$$

A reakció szabadentalpia-változás intenzív mennyiség, mértékegysége $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

A kémiai reakciók leírásánál $\Delta\xi=1$ mol reakciót tekintenek leggyakrabban! Ilyenkor $\Delta_r G$ -t az adott, pillanatnyi körülmények (hőmérséklet, nyomás, összetétel) között 1 mol kémiai reakció szabadentalpia-változásaként értelmezzük.

Egy tetszőleges $A \rightleftharpoons B$ reakcióra:

$$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A \leq 0$$

Az egyenletben a kémiai potenciálok (állandó hőmérséklet és nyomás feltételezése mellett) függenek a reakcióelegy pillanatnyi összetételétől. Tehát $\Delta_r G$ várhatóan változik a reakció előre haladásával!

A $\Delta_r G$ bevezetésekor elvégzett műveletek nem változtatják meg az egyenlőtlenség fizikai jelentését!

Tehát, ha

$\Delta_r G < 0$, akkor a kémiai reakció önként végbemegy. Ez az egyenlet a reakciók önként lejátszódásának irányát is megmutatja!

Ha olyan reakciót vizsgálunk, melyre $\Delta_r G > 0$, akkor a vizsgált reakció nem, megfordítottja viszont önként végbemegy!

$\Delta_r G = 0$, akkor a termodinamikai rendszer, s így a kémiai reakció, egyensúlyban van. Ez az egyenlet a kémiai reakciók egyensúlyának a feltétele!

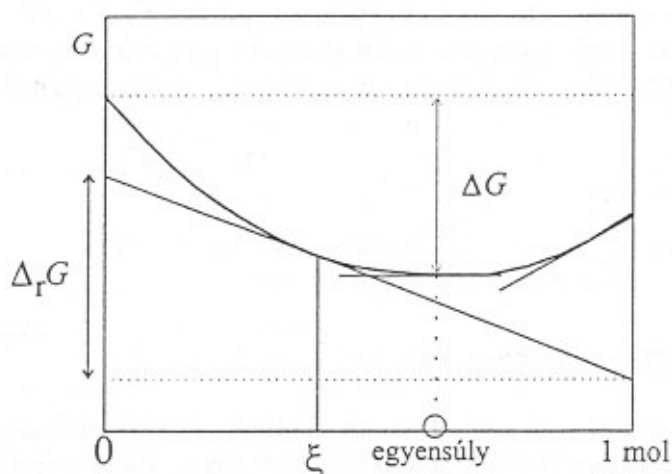
Szemléletes fogalom az affinitás, $A = -\Delta_r G$, mely szintén alkalmas a reakció előre haladásának érzékeltetésére.

A fenti egyenletek jelentése másképpen:

A szabadentalpia a kémiai reakció előre haladásakor (a reakcióextenzitás növelésével) csökken, egészen a szabadentalpia minimumának eléréséig. Az adott reakcióextenzitás értéknél a kémiai reakcióra egyensúly áll fenn.

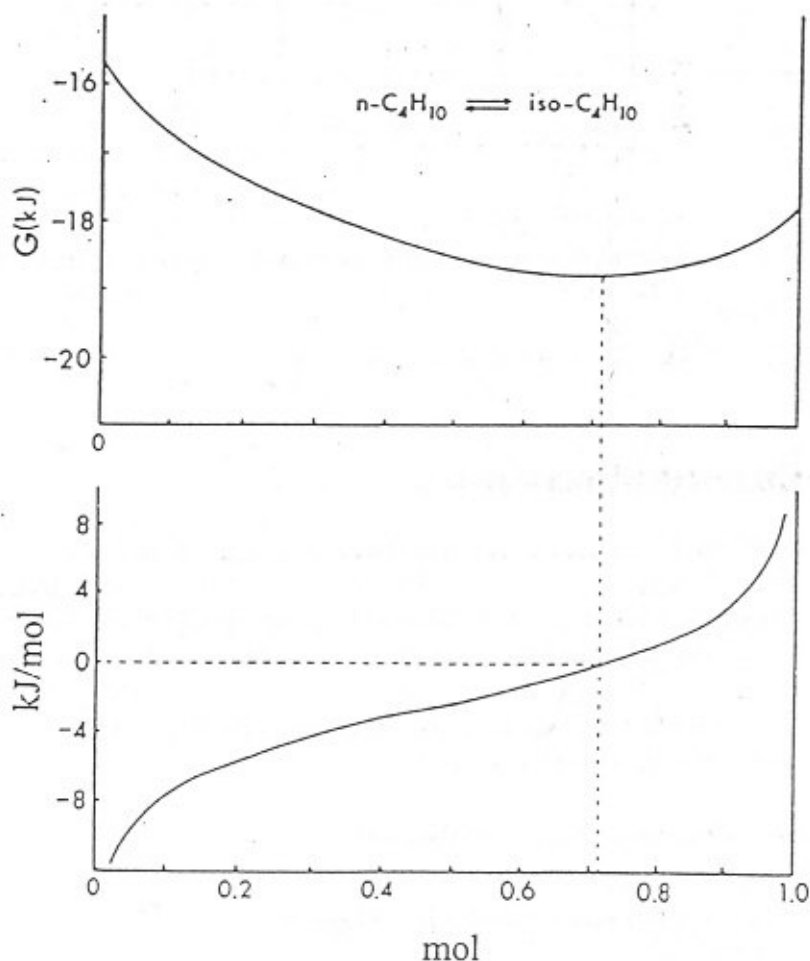
Példa: egy kémiailag reagáló rendszer szabadentalpiája a reakcióextenzitás függvényében:

ÁBRA: RM. 7/2. ábra



A bután-izobután izomerizációs reakció szabadentalpia- és reakció szabadentalpia-profilja:

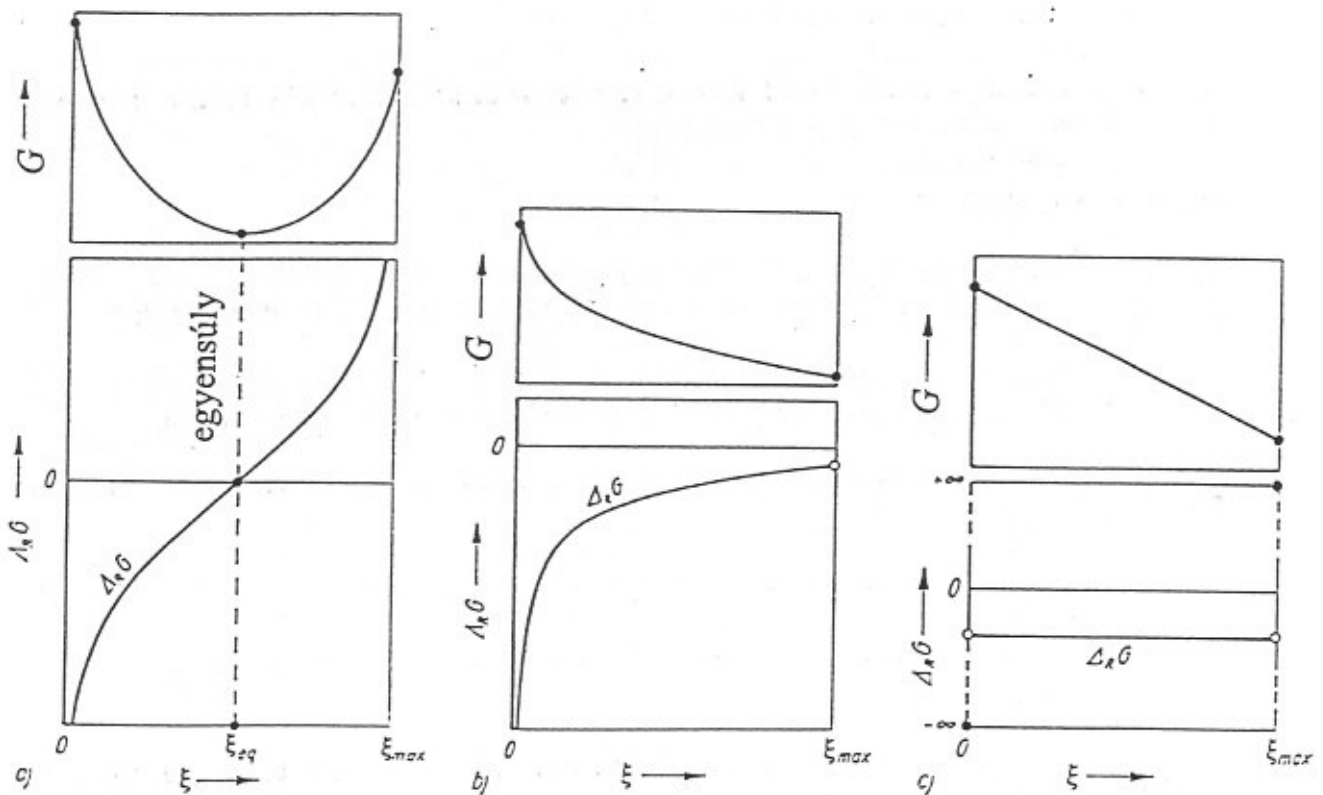
ÁBRA: RM. 7/3. ábra



Ezen reakciók esetén a kiindulási anyagok nem alakulnak teljesen végtermékké, egy közbülső állapot, közbülső egyensúlyi állapot kialakulásáig zajlik a reakció. Ezek az egyensúlyra vezető reakciók.

Vannak más típusú reakciók is.

ÁBRA: RM. 7/4. ábra



1) Egyensúlyra vezető reakció.

2) Teljesen lejátszódó reakciók. Példa: ionreakciók

3) Állandó affinitással lejátszódó reakciók. Példa: kémiai reakció tiszta fázisok között. Ugyanez a helyzet a nyitott rendszerben állandó összetételben lejátszódó reakciók esetén.

A keveredés szerepe a kémiai reakcióban

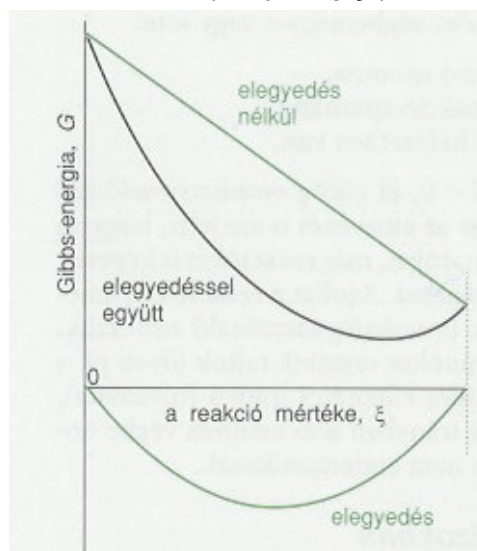
A kémiai reakciók szabadentalpia-változása alternatív módon is felírható. Ekkor a rendszer szabadentalpia-változását úgy képzeljük el, hogy az a tiszta kiindulási anyagok tiszta termékekké való átalakulását kísérő szabadentalpia változás hozzájárulásából és a tiszta anyagok (kiindulási anyagok és termékek) keveredését kísérő szabadentalpia-változásból tevődik össze.

A rendszer teljes szabadentalpiáját a reakció lezajlása közben fellépő bármely koncentráció aránynál a következőképpen írhatjuk fel:

$$G_{rendszer} = \sum_B n_B \mu_B^* + RTn \sum_B x_B \ln x_B$$

Az egyenletben B mind a kiindulási anyagokra, mind a termékekre vonatkozik. Viszonylag egyszerűen belátható, hogy a fenti egyenlet által megadott szabadentalpia reakcióextenzitás, ξ , szerinti differenciálhányadosa a reakció szabadentalpia-változását, $\Delta_r G$ -t adja.

ÁBRA: Atkins 9.2



9.2. ábra Amennyiben a reaktánsok és a termékek keveredését nem vesszük figyelembe, akkor a rendszer szabadentalpiája kezdeti értékétől (tiszta reaktánsok) végső értékéig (tiszta termékek) lineárisan változik. Az egyenes meredeksége $\Delta_r G^\circ$. A termékek keletkezésekor azonban keveredésük szabadentalpiája is hozzáadódik a rendszer szabadentalpiájához (alsó görbe). A kétféle hozzájárulás összegének minimuma van és ez a minimum a rendszer egyensúlyi összetételének felel meg.

Kémiai reakciók további jellemző termodinamikai mennyiségei

A reakció szabadentalpia-változása definíciójához hasonlóan definiálhatunk egy sor mennyiséget.

A reakció entalpiaváltozása:

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_B \nu_B h_B ,$$

ahol a parciális moláris entalpia:

$$h_B = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_i} .$$

A reakció entrópiaváltozása:

$$\Delta_r S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_B \nu_B s_B ,$$

ahol a parciális moláris entrópia:

$$s_B = \left(\frac{\partial S}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_i} .$$

A reakció térfogatváltozása:

$$\Delta_r V = \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_B \nu_B v_B ,$$

ahol a parciális moláris térfogat:

$$v_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_i} .$$

Ne felejtsük el megtenni az összehasonlítást a standard reakcióentalpiával, standard reakció szabadentalpiával stb.!

Általános reakcióegyenlettel (ν_B : sztöchiometriai számok, B: komponensek):

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

A standard reakcióentalpia:

$$\Delta_r H^\circ = \sum_B \nu_B H_m^0(B),$$

ahol $H_m^0(B)$ a B komponens standard moláris entalpiája.

(Emlékezzünk: Egy anyag standard állapota egy adott hőmérsékleten a tiszta anyag állapotát jelenti az adott hőmérsékleten és 1 bar nyomáson. Ezt azonban pontosítanunk, pontosabban általánosítanunk kell!)

Tehát a kémiai reakció a standard reakcióentalpia definíciójakor:

tiszta, nem összekevert, standard állapotú kiindulási anyagok →
tiszta, nem összekevert, standard állapotú termékek

Vagyis a keveredés termodinamikája nélkül definiáljuk a kémiai reakciókra vonatkozó standard termodinamikai mennyiségeket!

Amit azonban tisztázni kell: standard állapotok fogalma!

Természetesen a korábbi ismereteink alapján további összefüggések is felírhatók a kémiai reakciók termodinamikai mennyiségeire:

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

Az egyes tagok jelentése:

$\Delta_r G$: a kémiai reakció szabadentalpia-változása, a kémiai reakció által végezhető maximális egyéb (azaz nem-térfogati) munkát, pontosabban annak mínusz egyszeresét adja meg.

$\Delta_r H$: a kémiai reakció entalpia-változása, a rendszer által leadott maximális hő (irreverzibilis esetben).

$T\Delta_r S$: a rendszer által leadott minimális hő (reverzibilis esetben).

Gibbs-Helmholtz összefüggés kémiai reakciókra

A reakció szabadentalpia-változásra:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S = \Delta_r H + T \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p$$

Standard reakció szabadentalpia-változásra:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = \Delta_r H^\circ + T \left(\frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial T} \right)_p$$

A reakció szabadenergia-változásra:

$$\Delta_r A = \Delta_r U - T\Delta_r S = \Delta_r U + T \left(\frac{\partial \Delta_r A}{\partial T} \right)_v$$

Standard reakció szabadenergia-változásra:

$$\Delta_r A^\circ = \Delta_r U^\circ - T\Delta_r S^\circ = \Delta_r U^\circ + T \left(\frac{\partial \Delta_r A^\circ}{\partial T} \right)_v$$

A Gibbs-féle fázisszabály és a kémiai reakciók egyensúlya

Abban az esetben, ha a termodinamikai rendszerünkben egyensúlyra vezető kémiai reakciók is lejátszódnak, újabb kényszerek csökkentik a rendszer függetlenül változtatható intenzív TD-i paramétereinek számát. Egyenlet formájában R db független reakcióra:

$$\left(\sum_B \nu_B \mu_B \right)_i = 0, \quad \text{ahol } i=1, \dots, R$$

Ekkor a Gibbs-féle fázisszabály alakja:

$$S_z = (K - R) - F + 2$$

AZ EGYENSÚLYI ÖSSZETÉTEL ÉS AZ EGYENSÚLYI ÁLLANDÓ

Általános tárgyalás!

Egyensúlyban:

$$\sum_B \nu_B \mu_B = 0$$

Behelyettesítve a kémiai potenciál összetételtől függő alakját

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln a_B$$

μ_B helyére:

$$\sum_B \nu_B \mu_B(T, p) = \sum_B \nu_B \left(\mu_B^*(T, p) + RT \ln a_B \right) = 0.$$

Ismétlés-pontosítás: aktivitás.

Ideális elegyekre:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i$$

Reális elegyekre:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln a_i$$

ahol az 1., 2. és a 3. definícióban a következőket látjuk:

Definíció #1:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln f_i x_i$$

és

$f_i \rightarrow 1$, ha $x_i \rightarrow 1$ minden komponensre

Definíció #2:

Általában olyan elegyekre használják, melyekben egy vagy több komponens gáz vagy szilárd halmazállapotú. Ilyen elegyekre általában megkülönböztetünk oldószeret és oldott anyagokat.

Az oldószerre:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln f_i x_i \quad \text{és} \quad f_i \rightarrow 1, \text{ ha } x_i \rightarrow 1$$

Az oldott komponensekre:

$$\mu_i(T, p) = \mu_{xi}^\circ(T, p) + RT \ln f_i x_i \quad \text{és} \quad f_i \rightarrow 1, \text{ ha } x_i \rightarrow 0$$

Definíció #3:

Szorosan kapcsolódik a 2. definícióhoz, azzal a különbséggel, hogy nem móltört, hanem molalitás (vagy koncentráció) összetételi változót használunk az oldott anyag kémiai potenciálja összetétel-függésének megadásához.

Az oldószerre:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln f_i x_i \quad \text{és} \quad f_i \rightarrow 1, \text{ ha } x_i \rightarrow 1$$

Az oldott komponensekre:

$$\mu_i(T, p) = \mu_{mi}^\circ(T, p) + RT \ln \gamma_i \frac{m_i}{m^\circ} \quad \text{és} \quad \gamma_i \rightarrow 1, \text{ ha } m_i \rightarrow 0$$

vagy

$$\mu_i(T, p) = \mu_{ci}^\circ(T, p) + RT \ln y_i \frac{c_i}{c^\circ} \quad \text{és} \quad y_i \rightarrow 1, \text{ ha } c_i \rightarrow 0$$

Vegyük észre:

1. A kémiai potenciál esetén tiszta referencia állapotokra az $\mu_i^*(T, p)$ jelölést használom.
2. A kémiai potenciál esetén a hipotetikus referencia állapotokra az $\mu_i^\circ(T, p)$ jelölést használom. Megkülönböztetésük az alsó indexekben történik.
3. A kémiai potenciál, $\mu_i(T, p)$, értéke nem változik, csak felbontása a különböző referencia állapotok között.
4. Az aktivitási tényező megkülönböztetése egyértelmű.

Nyilvánvalóan $\mu_i^*(T, p)$ értéke függ attól is, hogy milyen állapotra, standard állapotra történik a kémiai potenciál vonatkoztatása. Ezeket az állapotokat mindig meg kell adni.

Ilyenek a $p^0 = 1 \text{ bar}$, a $c^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ és az $m^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Standard állapotok

IUPAC – hivatalos definíció

1. Gáz állapotra.

Az a hipotetikus állapot, melyben a gáz $p=p^0 = 1 \text{ bar}$ nyomáson, tiszta állapotában ideális gázként viselkedik.

2. Tiszta anyagra.

Az anyagnak azon állapota (legyen az folyékony vagy szilárd) melyet a standard nyomáson ($p=p^0$) tiszta állapotában vesz fel.

3. Oldatban oldott anyagra.

Az anyag azon hipotetikus állapota, melyet a standard koncentrációnak megfelelő töménységben, az ideálisan híg oldat tulajdonságaival rendelkezve vesz fel a standard nyomáson ($p=p^0$).

Vegyük észre a hivatalos definícióban:

1. A standard állapot nem hivatkozik a hőmérsékletre.
2. A standard állapot hivatkozik (minden esetben) a standard nyomásra.
3. A standard állapot hivatkozik (minden esetben) a rendszer összetételére.

Konfúzió:

A kémiai potenciál termodinamikai kezelésében leggyakrabban csak az *összetétel szerinti* standard kémiai potenciált használjuk, a nyomást nem feltétlenül rögzítjük $p=p^0$ értéken.

Általános használat: egy komponens standard állapota az a termodinamikai állapot, amely adott hőmérsékletén és nyomásán az illető komponens aktivitása egységnyi.

Az egyensúlyi állandó

Tehát egyensúlyban:

$$\sum_B \nu_B \mu_B(T, p) = \sum_B \nu_B \left(\mu_B^*(T, p) + RT \ln a_{B, \text{egyensúlyi}} \right) = 0.$$

Tovább átalakítva:

$$\sum_B \nu_B \mu_B^*(T, p) + \sum_B \nu_B RT \ln a_{B, \text{egyensúlyi}} = 0.$$

Az első tag a reakcióban résztvevő komponensek standard állapotaihoz tartozó kémiai potenciálok összege. Ezen tag neve: standard reakció szabadentalpia! Vegyük észre: összetétel szerinti standard reakció szabadentalpiáról van szó!

$$\sum_B \nu_B \mu_B^*(T, p) = \Delta_r G^0.$$

A második tag könnyen átalakítható:

$$\begin{aligned} \sum_B \nu_B RT \ln a_{B, \text{egyensúlyi}} &= RT \sum_B \nu_B \ln a_{B, \text{egyensúlyi}} \\ &= RT \sum_B \ln a_{B, \text{egyensúlyi}}^{\nu_B} \\ &= RT \ln \left(\prod_B a_{B, \text{egyensúlyi}}^{\nu_B} \right) \end{aligned}$$

Így az egyensúlyt kifejező egyenletünk formája a következő lesz:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln \left(\prod_B a_{B, \text{egyensúlyi}}^{\nu_B} \right)$$

Mivel a standard reakció szabadentalpia adott hőmérsékleten és nyomáson állandó, a jobb oldal is állandó. A jobb oldal állandósága a logaritmus argumentumában található mennyiség állandóságát is jelenti. Ez a mennyiség a termodinamikai egyensúlyi állandó, jele K_a . Az alsó index arra utal, hogy a termodinamikai egyensúlyi állandót az aktivitásokból képezzük:

$$K_a = \prod_B a_{B, \text{egyensúlyi}}^{\nu_B}$$

Így a kémiai reakció egyensúlyának termodinamikai kifejezése:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_a$$

Mértékegységek: $\Delta_r G^0$ mértékegysége $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, K_a -nak nincs mértékegysége!

Figyelem! $\Delta_r G^0$ elnevezésében a standard egy olyan reakcióra utal, amelyben részt vevő összes komponens aktivitása egységnyi (összetétel szerinti standard). Ennek megfelelően a $\mu_i^*(T, p)$ kémiai potenciálok megadásánál látottakhoz hasonlóan meg kell adni azt is, hogy milyen állapotra (standard állapotra) történik a kémiai potenciál vonatkoztatása.

Ebből az is következik, hogy $\Delta_r G^0$, s így természetesen K_a is, függ a nyomástól és a hőmérséklettől!

Megjegyzés: ha a nyomást is rögzítenénk, a $p=p^0$ értéken, akkor az adott nyomáshoz tartozó $\Delta_r G^0$ -t (és K_a -t) kapnánk!

Így az egyensúlyi adatokhoz meg kell adni

1. a sztöchiometriai egyenletet,
2. a hőmérsékletet,
3. a nyomást,
4. minden egyes reakcióban részt vevő anyagra a standard állapotot.

A választott standard állapotok:

$$p^0 = 1 \text{ Pa vagy } 1 \text{ bar}$$

$$c^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$$

$$m^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

Továbbá (legalábbis formálisan, ugyanis nem kerülnek be explicite a kémiai potenciál összetétel-függését leíró egyenletekbe):

$x^0 = 1$ (tiszt fázis), vagy $x^0 = 0$ (ideálisan híg oldat).

Az egyensúlyi és a nem egyensúlyi összetétel megkülönböztetése

Az általános egyenlet:

$$\sum_B \nu_B \mu_B^*(T, p) + \sum_B \nu_B RT \ln a_B = \Delta_r G,$$

vagy az előzőek szerint átalakítva:

$$\Delta_r G^0 + RT \ln \left(\prod_B a_{B, pillanatnyi}^{\nu_B} \right) = \Delta_r G$$

Az egyenletben a pillanatnyi aktivitások szerepelnek. Az aktivitások, mivel függenek az összetételtől, általában változnak a reakció előre haladásával.

Egyensúlyban:

$$\Delta_r G^0 + RT \ln \left(\prod_B a_{B, egyensúlyi}^{\nu_B} \right) = 0$$

Nem egyensúlyban tehát:

$$-RT \ln \left(\prod_B a_{B, egyensúlyi}^{\nu_B} \right) + RT \ln \left(\prod_B a_{B, pillanatnyi}^{\nu_B} \right) = \Delta_r G$$

Tömörített formában:

$$-RT \ln K_a + RT \ln I = \Delta_r G,$$

ahol I -t gyakran reakció izotermának nevezik

$$\prod_B a_{B, pillanatnyi}^{\nu_B} = I$$

és K_a a termodinamikai egyensúlyi állandó

$$\prod_B a_{B, egyensúlyi}^{\nu_B} = K_a.$$