

## KÜLÖNBÖZŐ REAKCIÓ EGYENSÚLYI ÁLLANDÓK

Egyensúlyban:

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

Az egyenlet első tagja különböző módokon írható fel a standard állapotok megválasztásától függően. Ezek szerint a második tag, s így az egyensúlyi állandó értéke is változik, ha különböző állapotokat jelölünk ki standard állapotoknak.

### Példák 1. Ideális gázok

Ideális gázok kémiai potenciáljáról tudjuk, hogy

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^0(T) + RT \ln \frac{p_B}{p^0} ,$$

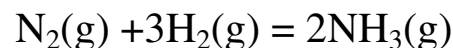
ahol  $\mu_B^0(T)$  az *ideális* gázok standard kémiai potenciálja. A standard kifejezés  $p^0=1$  bar nyomásra vonatkozik. Így:

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

Ez a kifejezés ekvivalens a termokémia részben már megismert standard reakció szabadentalpiával! A termodinamikai egyensúlyi állandó:

$$K_{a(p)} = \prod_B \left( \frac{p_{B, \text{egyensúlyi}}}{p^0} \right)^{\nu_B}$$

Erre példa az ammónia szintézise elemeiből, alacsony nyomásokon, azaz olyan körülmények között, amikor a gázok viselkedése nem tér el lényegesen az ideális gáz modelltől:



Az egyensúlyi állandó:

$$K_{a(p)} = \frac{(p_{NH_3} / p^\circ)^2}{(p_{N_2} / p^\circ)(p_{H_2} / p^\circ)^3}$$

Megjegyzés: a példákban most már elhagyjuk az „egyensúlyi” alsó indexet!

## Példák 2. Reális gázok

Reális gázok kémiai potenciáljáról tudjuk, hogy

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^0 + RT \ln \frac{f_B}{p^\circ}$$

és

$$f_B \rightarrow p_B \quad (f_B / p_B \rightarrow 1), \text{ ha } p \rightarrow 0.$$

ahol  $f_B$  a reális gáz fugacitása,  $\mu_B^0(T)$  az *ideális gáz állapotra* vonatkozó standard kémiai potenciál. A standard állapot így a  $p^0=1$  bar nyomású ideális gáz állapot. Így:

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

Ez a kifejezés már nem ekvivalens a termokémia részben már megismert standard reakció szabadentalpiával ugyanis már egy hipotetikus tiszta állapotra történik az utalás! A termodinamikai egyensúlyi állandó:

$$K_{a(f)} = \prod_B \left( \frac{f_{B, \text{egyensúlyi}}}{p^0} \right)^{\nu_B}.$$

Mivel a fugacitást definiálhatjuk mint a nyomás és egy fugacitási tényező ( $\gamma$ ) szorzatát

$$f_B = \gamma_B \cdot p_B$$

a kémiai potenciál alakja:

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\circ + RT \ln \frac{p_B}{p^\circ} + RT \ln \gamma_B.$$

Ezért a termodinamikai egyensúlyi állandó felírható két tag szorzataként:

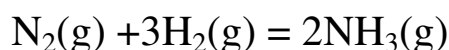
$$K_{a(f)} = \prod_B \gamma_{B, \text{egyensúlyi}}^{\nu_B} \cdot \prod_B \left( \frac{p_{B, \text{egyensúlyi}}}{p^\circ} \right)^{\nu_B} = K_\gamma \dot{K}_p,$$

vagy tovább egyszerűsítve

$$K_{a(f)} = \left( \prod_B \gamma_{B, \text{egyensúlyi}}^{\nu_B} \right) \cdot \left( \prod_B p_{B, \text{egyensúlyi}}^{\nu_B} \right) \cdot (p^\circ)^{-\sum_B \nu_B} = K_\gamma K_p (p^\circ)^{-\sum_B \nu_B}$$

ahol  $K_\gamma$  az aktivitási tényezőkből kifejezett állandó,  $\dot{K}_p$  a nyomásokkal kifejezett dimenzió nélküli egyensúlyi állandó, míg  $K_p$  a nyomásokból kifejezett nem-termodinamikai, *gyakorlati* egyensúlyi állandó.

Erre példa az ammónia szintézise elemeiből, nagy nyomásokon, azaz olyan körülmények között, amikor a gázok viselkedése már lényegesen eltér az ideális gáz modelltől:



Az egyensúlyi állandó:

$$\begin{aligned} K_{a(f)} &= \frac{\gamma_{\text{NH}_3}^2}{\gamma_{\text{N}_2} \gamma_{\text{H}_2}^3} \cdot \frac{(p_{\text{NH}_3} / p^\circ)^2}{(p_{\text{N}_2} / p^\circ)(p_{\text{H}_2} / p^\circ)^3} \\ &= \frac{\gamma_{\text{NH}_3}^2}{\gamma_{\text{N}_2} \gamma_{\text{H}_2}^3} \cdot \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} \cdot (p^\circ)^2 = K_\gamma K_p (p^\circ)^2 \end{aligned}$$

Vigyázat!  $K_p$  gyakorlati egyensúlyi állandónak általában van mértékegysége!

Példa: ismét az ammónia szintézise

Denbigh:

152

*Principles of Chemical Equilibrium*

[4·9

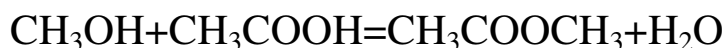
TABLE 4

Total pressure/atm	10	30	50	100	300	600	1000
$K_p \times 10^3$	6.59	6.76	6.90	7.25	8.84	12.94	23.28

### Példa 3. Oldatfázisban lejátszódó reakciók egyensúlyi állandója móltörttel kifejezve

Olyan reakciót tárgyaljunk, melyben résztvevő összes komponens folyadék halmazállapotú, s bármilyen összetétel arányban elegyednek egymással.

Erre példa a következő reakció, melyben metanol és ecetsav reakciója során metilacetát (észter) és víz képződik:



Ekkor a kémiai potenciálokat legegyszerűbb a móltörtek segítségével kifejezni.

Azaz:

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

vagy az aktivitás kifejezésével:

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

Ekkor minden anyagfajta  $\mu_B^*(T, p)$  az illető anyag tiszta állapotának kémiai potenciálját adja, vagyis a standard állapot minden résztvevőre  $x^0=1$ .

Így:

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

Ez a kifejezés természetesen újra ekvivalens a termokémia részben már megismert standard reakció szabadentalpiával hiszen a valós tiszta állapotra történik az utalás! A termodinamikai egyensúlyi állandó:

$$K_{a(x)} = \prod_B (a_{B, \text{egyensúlyi}})^{\nu_B} .$$

Mivel az aktivitást felírhatjuk mint a móltört és egy aktivitási tényező ( $f$ ) szorzatát

$$a_B = f_B \cdot x_B,$$

a termodinamikai egyensúlyi állandó felírható két tag szorzataként:

$$K_{a(x)} = \prod_B f_{B, \text{egyensúlyi}}^{V_B} \cdot \prod_B x_{B, \text{egyensúlyi}}^{V_B} = K_f \dot{K}_x,$$

ahol  $K_f$  az aktivitási tényezőkből kifejezett állandó,  $\dot{K}_x$  (vagy egyszerűbben jelölve  $K_x$ ) a móltörtekkel kifejezett dimenzió nélküli nem-termodinamikai, *gyakorlati* egyensúlyi állandó.

A példánál maradva:

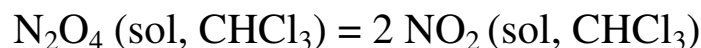
$$K_{a(x)} = \frac{f_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3} f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{CH}_3\text{OH}} f_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \cdot \frac{x_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3} x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CH}_3\text{OH}} x_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = K_f \dot{K}_x$$

Vigyázat!  $K_x$  gyakorlati egyensúlyi állandónak nincs mértékegysége!

**Példa 4. Oldatfázisban lejátszódó reakciók egyensúlyi állandója móltörttel, majd molalitással kifejezve.**

Olyan reakciót tárgyalunk, mely folyadékfázisban megy végbe, az oldószer nem vesz részt a reakcióban, s valamelyik résztvevő komponens nem állítható elő bármilyen összetételben az oldószerben.

Ez egy ritka eset, de jól megközelíti a következő reakció, melyben dinitrogén-tetraoxid disszociál nitrogén-dioxidra kloroformos közegben 0 °C-on:



Ekkor a kémiai potenciálokat legegyszerűbb a móltörtek segítségével kifejezni.

Azaz:

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

vagy az aktivitás kifejezésével:

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

Ekkor azon anyagfajtákra, melyek tiszta állapota megvalósítható  $\mu_B^*(T, p)$  az illető anyag tiszta állapotának kémiai potenciálját adja, vagyis a standard állapot ezekre a résztvevőkre  $x^0=1$ . Ilyen komponens a  $N_2O_4$ .

Azon anyagfajtákra azonban, melyek tiszta állapota nem valósítható meg,  $\mu_{xB}^\circ(T, p)$  az illető anyag hipotetikus tiszta állapotának kémiai potenciálját adja, melyben az anyag úgy viselkedik, mint az ideálisan híg oldatban. Ekkor a standard állapot erre résztvevőre  $x^0=0$ . Ilyen komponens a  $NO_2$ . Kémiai potenciálja:

$$\mu_B(T, p) = \mu_{xB}^\circ(T, p) + RT \ln a_B$$

vagy az aktivitás kifejezésével:

$$\mu_B(T, p) = \mu_{xB}^\circ(T, p) + RT \ln f_B x_B$$

Így:

$$\sum_B \nu_B \mu_B^*(T, p) + \sum_{B'} \nu_{B'} \mu_{xB'}^\circ(T, p) = \Delta_r G^0 .$$

Ettől a ponttól kezdve, azonban már különböző standard állapotokra vonatkozik az egyenlet!

A termodinamikai egyensúlyi állandó:

$$K_{a(x)} = \prod_B (a_{B, \text{egyensúlyi}})^{\nu_B} .$$

Mivel az aktivitást felírhatjuk mint a móltört és egy aktivitási tényező ( $f$ ) szorzatát

$$a_B = f_B \cdot x_B ,$$

a termodinamikai egyensúlyi állandó felírható két tag szorzataként:

$$K_{a(x)} = \prod_B f_{B, \text{egyensúlyi}}^{v_B} \cdot \prod_B x_{B, \text{egyensúlyi}}^{v_B} = K_f \dot{K}_x,$$

ahol  $K_f$  az aktivitási tényezőkből kifejezett állandó,  $\dot{K}_x$  (vagy egyszerűbben jelölve  $K_x$ ) a móltörtekekkel kifejezett dimenzió nélküli nem-termodinamikai, *gyakorlati* egyensúlyi állandó.

A példánál maradva:

$$K_{a(x)} = \frac{f_{NO_2}^2}{f_{N_2O_4}} \cdot \frac{x_{NO_2}^2}{x_{N_2O_4}} = K_f \dot{K}_x$$

Vigyázat!  $K_x$  gyakorlati egyensúlyi állandónak nincs mértékegysége!

Figyelem! Ezt az egyensúlyt praktikus lehet a molalitás skálán is kifejezni!

Azaz:

$$\mu_B(T, p) = \mu_{mB}^\circ(T, p) + RT \ln a_{mB}$$

vagy az aktivitás kifejezésével:

$$\mu_B(T, p) = \mu_{mB}^\circ(T, p) + RT \ln \gamma_B m_B$$

Legegyszerűbb minden anyagfajtát azonos módon kezelni! Ezért minden komponensre  $\mu_{mB}^\circ(T, p)$  az illető anyag azon hipotetikus állapotának kémiai potenciálját adja, melyben az anyag molalitása egységnyi, s úgy viselkedik, mint az ideálisan híg oldatban. Ekkor a standard állapot minden résztvevőre  $m^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Így:

$$\sum_B \nu_B \mu_{mB}^\circ(T, p) = \Delta_r G^0.$$



Ez a  $\Delta_r G^0$  természetesen eltér a móltört skálán kifejezett értéktől. Ez is illusztrálja, hogy a standard állapotokat egyértelműen ki kell jelölni egy adott reakcióhoz!

A termodinamikai egyensúlyi állandó:

$$K_{a(m)} = \prod_B (a_{mB, \text{egyensúlyi}})^{\nu_B} .$$

Mivel az aktivitást felírhatjuk mint a molalitás és egy aktivitási tényező ( $\gamma$ ) szorzatát

$$a_{mB} = \gamma_B \cdot m_B / m^\circ ,$$

a termodinamikai egyensúlyi állandó felírható két tag szorzataként:

$$K_{a(m)} = \prod_B \gamma_{B, \text{egyensúlyi}}^{\nu_B} \cdot \prod_B (m_{B, \text{egyensúlyi}} / m^\circ)^{\nu_B} = K_\gamma \check{K}_m ,$$

vagy még tovább egyszerűsítve

$$K_{a(m)} = \left( \prod_B \gamma_{B, \text{egyensúlyi}}^{\nu_B} \right) \cdot \left( \prod_B m_{B, \text{egyensúlyi}}^{\nu_B} \right) \cdot (m^\circ)^{-\sum_B \nu_B} = K_\gamma K_m (m^\circ)^{-\sum_B \nu_B}$$

ahol  $K_\gamma$  az aktivitási tényezőkből kifejezett állandó,  $\check{K}_m$  a molalításokkal kifejezett dimenzió nélküli egyensúlyi állandó, míg  $K_m$  a molalításokból kifejezett nem-termodinamikai, *gyakorlati* egyensúlyi állandó.

A példánál maradva:

$$K_{a(m)} = \frac{\gamma_{NO_2}^2}{\gamma_{N_2O_4}} \cdot \frac{m_{NO_2}^2}{m_{N_2O_4}} \cdot (m^\circ)^{-1} = K_\gamma K_m \cdot (m^\circ)^{-1}$$

Példa: Denbigh

TABLE 9

Mole fractions at equilibrium			$K_x \times 10^8$	$K_m \times 10^8$
$\text{CHCl}_3$	$\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{NO}_2$		
0.00	1.00	0.000 94	88	$\infty$
0.27	0.73	0.000 80	87	2700
0.46	0.54	0.000 67	83	1500
0.70	0.30	0.000 45	67	800
0.875	0.125	0.000 29	66	630
0.934	0.066	0.000 19	52	470
0.950	0.050	0.000 15	43	380
0.963	0.037	0.000 12	35	310
0.982	0.018	0.000 10	49	420

1. Ideális viselkedésnél azt várjuk, hogy a móltört skálán az aktivitási tényezők megközelítik az egységet. Ez  $K_x$  állandóságát jelenti.
2. A molalitás skálán definiált  $K_m$  még híg oldatokban sem lehet állandó, ugyanis explicit módon függ az oldószer móltörtjétől.
3. A gyakorlati egyensúlyi állandók különbözőek, hasonló lehet a következtetésünk a termodinamikai egyensúlyi állandókra is!

Megjegyzendő, hogy természetesen a reakció egyensúlyi állandója koncentráció skálán is felírható!

$$\sum_B \nu_B \mu_{cB}^\circ(T, p) = \Delta_r G^0$$

Itt minden komponensre,  $\mu_{cB}^\circ(T, p)$  az illető anyag azon hipotetikus állapotának kémiai potenciálját adja, melyben az anyag anyagmennyiség koncentrációja egységnyi, s úgy viselkedik, mint az ideálisan híg oldatban. Ekkor a standard állapot minden résztvevőre  $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ .

A példánál maradva:

$$K_{a(c)} = \frac{y_{\text{NO}_2}^2}{y_{\text{N}_2\text{O}_4}} \cdot \frac{c_{\text{NO}_2}^2}{c_{\text{N}_2\text{O}_4}} \cdot (c^\circ)^{-1} = K_y K_c \cdot (c^\circ)^{-1}$$

## Példa 5. Különböző standard állapotok használatának szükségessége, vegyes egyensúlyi állandó

Vizsgáljuk meg a következő reakciót, melyben karbamid képződik vizes közegben!



Az egyensúly általános feltétele:

$$\mu_{\text{CO}_2} + 2\mu_{\text{NH}_3} = \mu_{\text{karbamid}} + \mu_{\text{H}_2\text{O}}$$

Helyettesítsük be a kémiai potenciál kifejezéseit:

$$\mu_{\text{CO}_2}(T, p) = \mu_{\text{CO}_2}^0 + RT \ln \frac{f_{\text{CO}_2}}{p^\circ}$$

$$\mu_{\text{NH}_3}(T, p) = \mu_{\text{NH}_3}^0 + RT \ln \frac{f_{\text{NH}_3}}{p^\circ}.$$

Természetesen a standard kémiai potenciálok a széndioxid és az ammónia gázok azon standard állapotaira utalnak, melyekben a gáz ideális gázként viselkedik egységnyi standard nyomáson.

Hasonlóképpen írhatjuk a vízre:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}(T, p) = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^*(T, p) + RT \ln f_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{H}_2\text{O}},$$

ahol  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^*(T, p)$  a tiszta víz kémiai potenciáljára utal, azaz az  $x^0=1$  standard állapotra vonatkozik.

Ami a karbamidot illeti:

$$\mu_{\text{karbamid}}(T, p) = \mu_{m, \text{karbamid}}^\circ(T, p) + RT \ln \left( \gamma_{\text{karbamid}} m_{\text{karbamid}} / m^\circ \right)$$

ahol  $\mu_{m,\text{karbamid}}^\circ(T, p)$  az egységnyi molalitású olyan hipotetikus karbamid oldat kémiai potenciálja, mely pontosan úgy viselkedik, mint az ideálisan híg elegyben.

Az egyensúly feltételének egyenletébe helyettesítve a négy egyenletet kevert egyensúlyi állandóhoz jutunk:

$$\begin{aligned}
 -RT \ln \frac{\gamma_{\text{karbamid}} (m_{\text{karbamid}} / m^\circ) f_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{CO}_2} (p_{\text{CO}_2} / p^\circ) \gamma_{\text{NH}_3}^2 (p_{\text{NH}_3} / p^\circ)^2} &= \\
 = \mu_{m,\text{karbamid}}^\circ(T, p) + \mu_{\text{H}_2\text{O}}^*(T, p) - \mu_{\text{CO}_2}^\circ(T) - 2\mu_{\text{NH}_3}^\circ(T) &'
 \end{aligned}$$

vagyis

$$\frac{\gamma_{\text{karbamid}} (m_{\text{karbamid}} / m^\circ) f_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{CO}_2} (p_{\text{CO}_2} / p^\circ) \gamma_{\text{NH}_3}^2 (p_{\text{NH}_3} / p^\circ)^2} = K_{a(\text{mxf})}.$$

## AZ EGYENSÚLYI ÁLLANDÓK ÖSSZEFÜGGÉSEI

### A termodinamikai és a gyakorlati egyensúlyi állandók kapcsolata

Ideális gáz, vagy ideális elegy határesetében az aktivitási koefficiensek egységnyi értékhez tartanak. Így a reális gázok esetében felírt fugacitásokkal kifejezett termodinamikai egyensúlyi állandó

$$K_{a(f)} = \left( \prod_B \gamma_{B, \text{egyensúlyi}}^{v_B} \right) \cdot \left( \prod_B p_{B, \text{egyensúlyi}}^{v_B} \right) \cdot (p^0)^{-\sum_B v_B} = K_\gamma K_p (p^0)^{-\sum_B v_B}$$

ideális gázelegy határesetben

$$K_{a(f)} \xrightarrow{\text{ideális gázelegy}} \left( \prod_B p_{B, \text{egyensúlyi}}^{v_B} \right) \cdot (p^0)^{-\sum_B v_B} = K_p (p^0)^{-\sum_B v_B}$$

Hasonlóképpen a móltörttekkel kifejezett termodinamikai egyensúlyi állandó

$$K_{a(x)} = \prod_B f_{B, \text{egyensúlyi}}^{v_B} \cdot \prod_B x_{B, \text{egyensúlyi}}^{v_B} = K_f K_x$$

ideális elegy határesetében a

$$K_{a(x)} \xrightarrow{\text{ideális elegy}} \prod_B x_{B, \text{egyensúlyi}}^{v_B} = K_x .$$

Hasonló kifejezések adhatók meg a molalitással, vagy a koncentrációval kifejezett egyensúlyi állandókra:

$$K_{a(m)} = \left( \prod_B \gamma_{mB, \text{egyensúlyi}}^{v_B} \right) \cdot \left( \prod_B m_{B, \text{egyensúlyi}}^{v_B} \right) \cdot (m^0)^{-\sum_B v_B} = K_\gamma K_m (m^0)^{-\sum_B v_B} ,$$

melyből

$$K_{a(m)} \xrightarrow{\text{ideális elegy}} \left( \prod_B m_{B, \text{egyensúlyi}}^{v_B} \right) \cdot (m^0)^{-\sum_B v_B} = K_m (m^0)^{-\sum_B v_B} ,$$

valamint

$$K_{a(c)} = \left( \prod_B \gamma_{cB, \text{egyensúlyi}}^{v_B} \right) \cdot \left( \prod_B c_{B, \text{egyensúlyi}}^{v_B} \right) \cdot (c^0)^{-\sum_B v_B} = K_\gamma K_c (c^0)^{-\sum_B v_B},$$

melyből

$$K_{a(c)} \xrightarrow{\text{ideális elegy}} \left( \prod_B c_{B, \text{egyensúlyi}}^{v_B} \right) \cdot (c^0)^{-\sum_B v_B} = K_c (c^0)^{-\sum_B v_B}.$$

### Különböző mennyiségekből kifejezett egyensúlyi állandók kapcsolata

*Ideális gázok* esetén a relációk egyszerűek!

Például:

$$x_B = \frac{p_B}{p_{\text{összes}}}, \text{ vagy } c_B = \frac{n_B}{V_{\text{összes}}} = \frac{p_B}{RT}.$$

Ezen összefüggések segítségével megadható a kapcsolat  $K_p$ ,  $K_x$  és  $K_c$  között. A pontos kifejezések:

$$K_x = K_p (p_{\text{összes}})^{-\sum_B v_B}$$

és

$$K_x = K_c \left( \frac{RT}{p_{\text{összes}}} \right)^{\sum_B v_B} = K_c (V_{\text{összes}})^{\sum_B v_B}.$$

Reális gázok esetén természetesen a fugacitási együtthatót, reális elegyeknél az aktivitási tényezőket is figyelembe kell venni:

$$K_{a(f)} = \left( \prod_B \gamma_{B, \text{egyensúlyi}}^{v_B} \right) \cdot \left( \prod_B p_{B, \text{egyensúlyi}}^{v_B} \right) \cdot (p^0)^{-\sum_B v_B} = K_\gamma K_p (p^0)^{-\sum_B v_B},$$

s ebből

$$K_{a(f)} = K_\gamma K_p (p^0)^{-\sum_B v_B} = K_\gamma K_x (p_{\text{összes}})^{\sum_B v_B} (p^0)^{-\sum_B v_B}.$$

Fontos! Mértékegységekre, standard mennyiségekkel történő osztásra különösen figyelni kell! Néhány példa látható a Riedel-jegyzetben.