

# AZ EGYENSÚLYI ÁLLANDÓ HŐMÉRSÉKLET ÉS NYOMÁSFÜGGÉSE

## A hőmérsékletfüggés

Egyensúlyban:

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

azaz

$$\Delta_r G^0 + RT \ln K_a = 0.$$

Átalakítva:

$$\ln K_a = -\frac{1}{R} \frac{\Delta_r G^0}{T}.$$

A standard reakció szabadentalpia kifejezését használva ideális gázokra:

$$\ln K_a = -\frac{1}{R} \sum_B \nu_B \frac{\mu_B^0(T)}{T},$$

vagy általában

$$\ln K_a = -\frac{1}{R} \sum_B \nu_B \frac{\mu_B^*(T, p)}{T}.$$

Az egyenletek hőmérséklet szerinti differenciálásával jutunk a következő egyenlethez:

$$\left( \frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{R} \sum_B \nu_B \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_B^*(T, p)}{T} \right)_p.$$

A következőkben ezzel az általános egyenlettel dolgozunk majd, s a tárgyalásba természetesen beleértjük az ideális gázok esetét is, valamint az összes olyan esetet, ahol a standard kémiai potenciál valamilyen hipotetikus állapotra vonatkozik!

Ezek szerint a  $\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_B^*(T, p)}{T} \right)_p$  parciális differenciálhányados ad információt az egyensúlyi állandó hőmérséklet függéséről. Használva a hányadosokra vonatkozó differenciálási szabályokat:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_B^*(T, p)}{T} \right)_p = \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_B^*(T, p)}{\partial T} - \frac{\mu_B^*(T, p)}{T^2}.$$

Most használjuk a következő jól ismert összefüggést:

$$\left( \frac{\partial \mu_B^*(T, p)}{\partial T} \right)_p = -s_B^*$$

Ebben a kifejezésben a kis betűs szimbólum a parciális moláris mennyiséget jelenti, míg a csillag az aktuális standard állapot jelölésére szolgál. Természetesen ez legtöbbször a tiszta állapot jelölésére szolgál, de előfordulhat hogy ideálisan híg elegy tulajdonsággal rendelkező tiszta anyagot, vagy egységnyi molalitású ideális elegyet jelent!

Helyettesítsük be kifejezésünket az oldal tetején látható differenciálhányadosba

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_B^*(T, p)}{T} \right)_p = -\frac{1}{T} s_B^* - \frac{\mu_B^*(T, p)}{T^2},$$

majd használjuk a szabadentalpia definiáló egyenletéből levezethető

$$\mu_B^* = h_B^* - T s_B^*$$

egyenletet  $\mu_B^*$  helyére:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_B^*(T, p)}{T} \right)_p &= -\frac{1}{T} s_B^* - \frac{h_B^* - T s_B^*}{T^2} \\ &= -\frac{1}{T} s_B^* - \frac{h_B^*}{T^2} + \frac{1}{T} s_B^* = -\frac{h_B^*}{T^2} \end{aligned}$$

Így az egyensúlyi állandó hőmérséklet függését leíró

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{R} \sum_B \nu_B \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_B^*(T, p)}{T}\right)_p$$

egyenlet a következő alakot ölti:

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{R} \sum_B \nu_B \left(-\frac{h_B^*}{T^2}\right) = \frac{1}{RT^2} \sum_B \nu_B h_B^*$$

Használva a standard reakcióentalpia kifejezését:

$$\Delta_r H^0 = \sum_B \nu_B h_B^*$$

a hőmérsékletfüggést kifejező végső alak:

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

A kifejezést van't Hoff-egyenletnek nevezik.

A hőmérsékletfüggést tehát a standard reakcióhő nagysága és előjele szabja meg. Tehát, ha

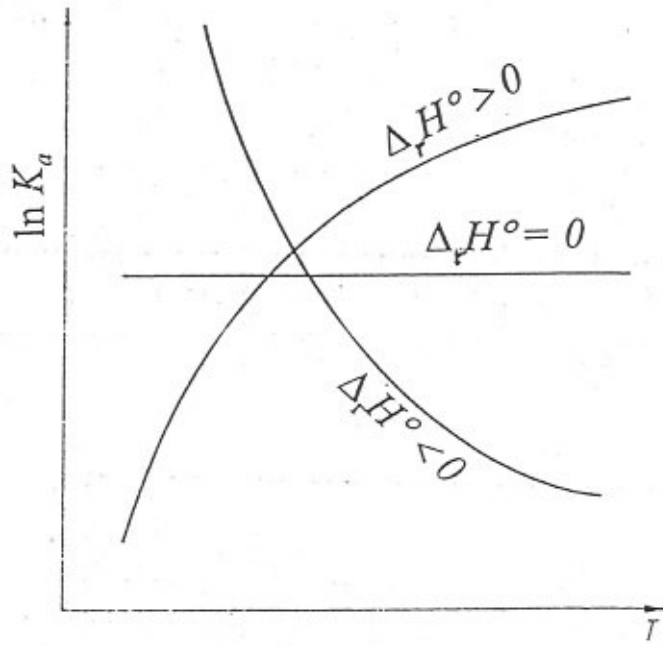
$$\Delta_r H^0 > 0, \text{ akkor } \left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p > 0.$$

Ha pedig

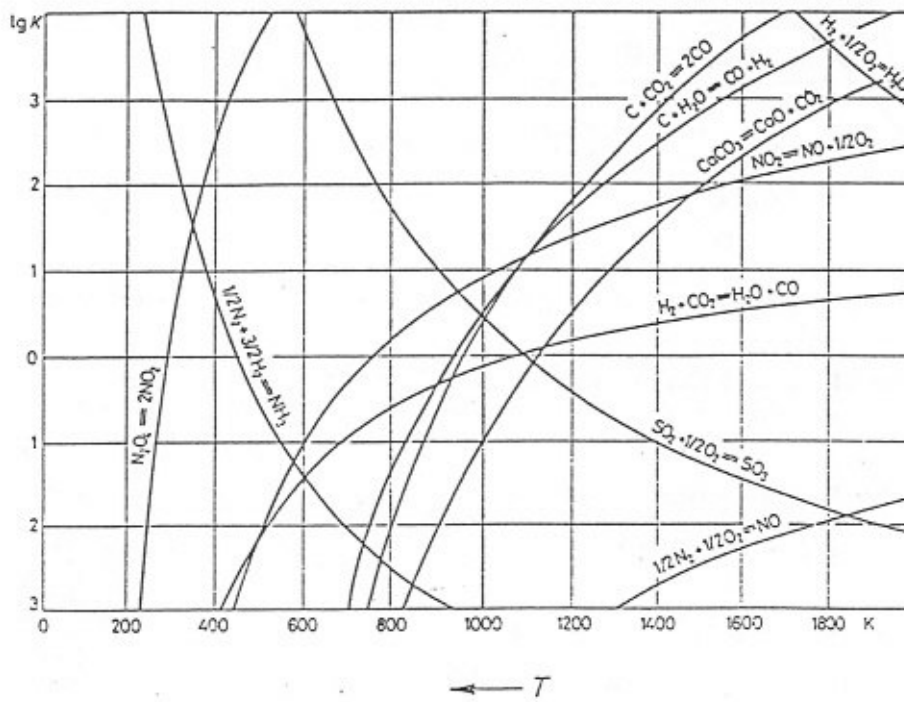
$$\Delta_r H^0 < 0, \text{ akkor } \left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p < 0.$$

Ez nem más, mint a Le Chatelier-elv egyik esete!

ÁBRA: RM 7.5.



ÁBRA: RM 7.6a



A kifejezést integrálva (feltételezve, hogy a standard reakcióentalpia nem függ a hőmérséklettől):

$$\ln K_a = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + C$$

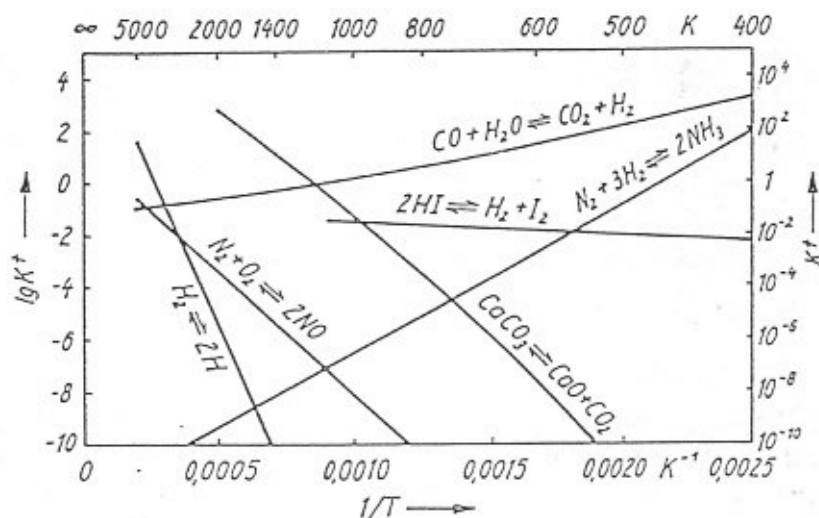
Vegyük észre! Ez egy egyenes egyenlete!

Egyszerű esete:

$$\ln K_a(T_1) = \ln K_a(T_0) + \frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Így kísérletileg is meghatározható standard reakcióentalpia (viszonylag szűk hőmérséklettartományban).

ÁBRA RM. 7.6b



Mi a teendő akkor, ha  $\Delta_r H^0$  függ a hőmérséklettől?

$$\left( \frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{RT^2} \sum_B \nu_B h_B^*(T)$$

Használjuk a Kirchoff- egyenletet!

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{RT^2} \sum_B \nu_B \left( h_B^*(T_0) + \int_{T_0}^T c_{p,B}^*(T) dT \right).$$

Átalakítva:

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{RT^2} \sum_B \nu_B h_B^*(T_0) + \frac{1}{RT^2} \int_{T_0}^T \sum_B \nu_B c_{p,B}^*(T) dT ,$$

majd

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H^0(T_0)}{RT^2} + \frac{1}{RT^2} \int_{T_0}^T \Delta_r c_p^{\circ}(T) dT .$$

Ezt a kifejezést kell kiintegrálni! Az első tag adja a lineáris tagot az  $\ln K-1/T$  összefüggésben, a második tag az egyenestől való eltérésért felelős.

Könnyebb a dolgunk, ha ismerjük a hőkapacitások hőmérséklet szerinti sorfejtését.

## A nyomásfüggés

Kiindulási pontunk az előző rész

$$\ln K_a = -\frac{1}{RT} \sum_B \nu_B \mu_B^*(T, p)$$

egyenlete. Az egyenlet nyomás szerinti differenciálásával jutunk a következő egyenlethez:

$$\left( \frac{\partial \ln K_a}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{RT} \sum_B \nu_B \left( \frac{\partial \mu_B^*(T, p)}{\partial p} \right)_T .$$

Most használjuk a következő jól ismert összefüggést:

$$\left( \frac{\partial \mu_B^*(T, p)}{\partial p} \right)_T = v_B^* ,$$

Ebben a kifejezésben a  $v_B^*$  szimbólum a parciális moláris térfogatot jelenti, míg a csillag az aktuális standard állapot jelölésére szolgál. Természetesen ez legtöbbször a tiszta állapot jelölésére szolgál, de előfordulhat hogy híg elegy tulajdonsággal rendelkező tiszta anyagot, vagy egységnyi molalitású ideális elegyet jelent!

Helyettesítsük be kifejezésünket a nyomásfüggést leíró egyenletbe:

$$\left( \frac{\partial \ln K_a}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{RT} \sum_B \nu_B v_B^*$$

Használva a standard reakciótérfogat-változás kifejezését:

$$\Delta_r V^0 = \sum_B \nu_B v_B^*$$

a nyomásfüggést kifejező végső alak:

$$\left( \frac{\partial \ln K_a}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta_r V^0}{RT}$$

A nyomásfüggést tehát a standard térfogatváltozás nagysága és előjele szabja meg.

Tehát, ha

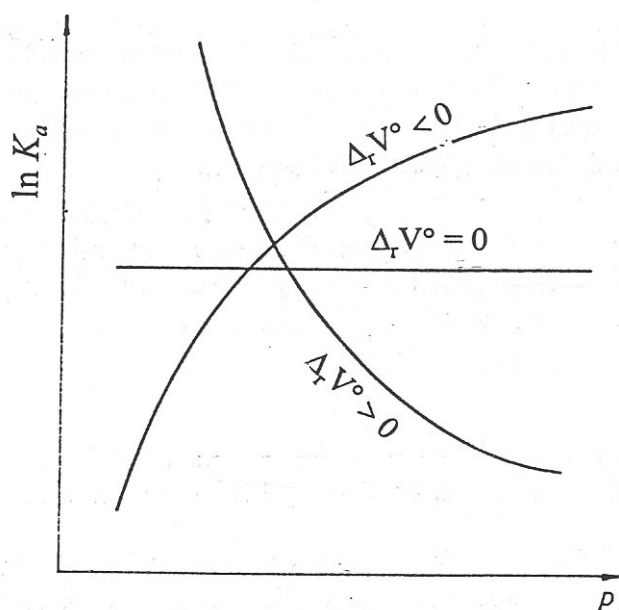
$$\Delta_r V^0 > 0, \text{ akkor } \left( \frac{\partial \ln K_a}{\partial p} \right)_T < 0.$$

Ha pedig

$$\Delta_r V^0 < 0, \text{ akkor } \left( \frac{\partial \ln K_a}{\partial p} \right)_T > 0.$$

Ez nem más, mint a Le Chatelier-elv egy második esete!

ÁBRA: RM 7.7.



Ezzel azonban vigyázzunk! Ez csak akkor igaz, ha a reakcióban részt vevő komponensek standard kémiai potenciáljai függenek  $p$ -től. Ha a IUPAC szerinti  $p = p^0$  definíciót tekintjük, akkor egyetlen termodinamikai egyensúlyi állandó sem függ a nyomástól!

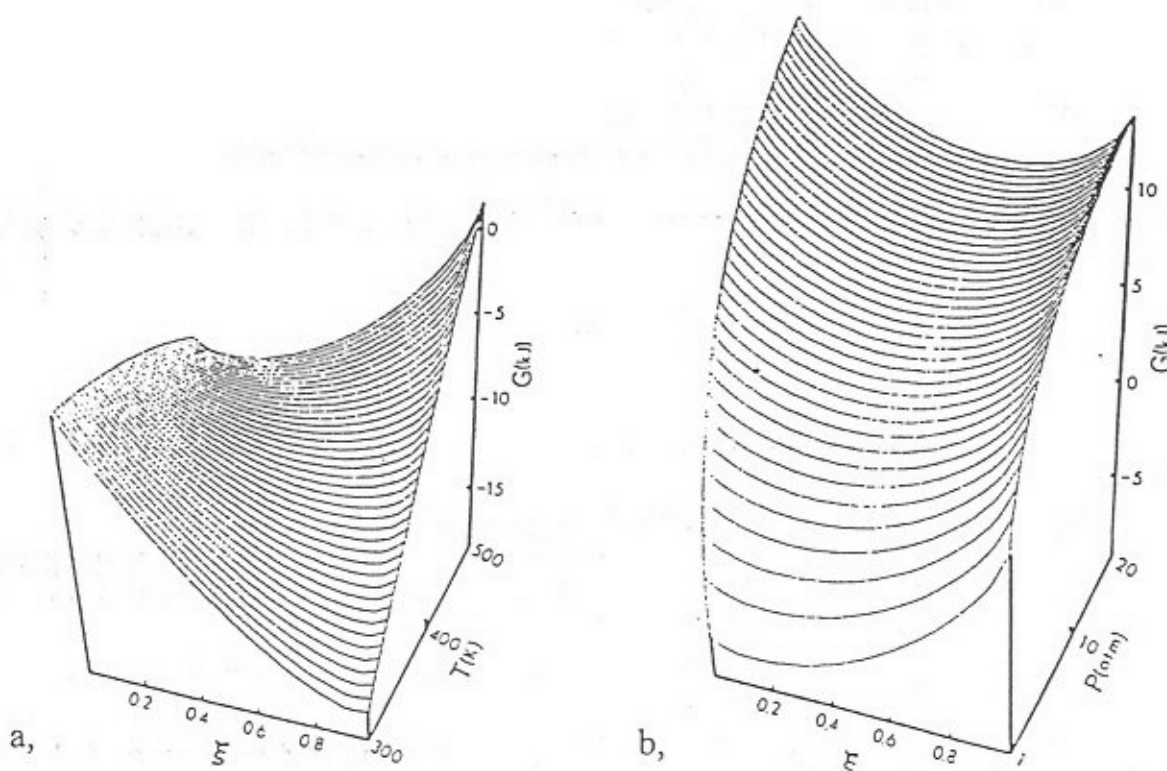
Gázreakcióknál ezt a definíciót használtuk, így egyértelmű, hogy sem  $K_{a(p)}$ , sem  $K_{a(f)}$  nem függ a nyomástól. Azonban ideális gázokra használhatnánk  $K_{a(x)}$ -et, ami már függhet a nyomástól! Ugyanez igaz a kondenzált fázisban lejátszódó reakciókra, vagy a heterogén reakciókra!



Mindazonáltal a kondenzált fázisú reakciónál az egyensúlyi állandó nyomásfüggése rendkívül csekély.

Egy gyakorlati példa: ammóniaszintézis hőmérséklet- és nyomásfüggése.

ÁBRA: RM. 7.8.



7.8. ábra Az ammóniaszintézis egyensúlyának eltolódása a hőmérséklettel és a nyomással.

a, Az egyensúly eltolódása a hőmérséklettel 300-500 K között 1 bar nyomásnál. Az egyensúly a növekvő hőmérséklettel  $\xi_{\text{rel}} = 0,97$ -ről  $\xi_{\text{rel}} = 0,17$ -re csökken. ( $\Delta_r H^\circ < 0$ )

b, Az egyensúly eltolódása a nyomással 1-20 bar tartományban. Az egyensúly a növekvő nyomással  $\xi_{\text{rel}} = 0,17$ -ről  $\xi_{\text{rel}} = 0,68$ -ra nő. ( $\Delta_r V^\circ < 0$ )

$K_{a(x)}$  nyomásfüggő, s bár  $K_{a(p)}$  nem az, a parciális nyomások eltolódnak abba az irányba, amely a Le Chatelier elvvel konzisztens.

A fenti ábra csak a szabadentalpiát mutatja a nyomás vagy a hőmérséklet függvényében, de nem mond semmit a standard reakció szabadentalpiával kapcsolatban!

## AZ EGYENSÚLYI ÁLLANDÓ MÉRÉSE

### Egyensúlyi összetétel mérése

Adott  $T$  és  $p$  mellett, az egyensúly beállása után minden reakciópartner aktivitásának (összetételi változójának, parciális nyomásának) megmérése.

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

### Galvánceella elektromotoros erejének meghatározásával

Galváncellában lejátszódó kémiai reakciók által végezhető maximális egyéb munka megegyezik a reakció szabadentalpia-változásával. Pontosabban:

$$\Delta_r G = -zFE_{\text{cell}},$$

ahol  $z$  a galvánceella cellareakciójának töltésszám változása,  $F$  a Faraday állandó, míg  $E_{\text{cell}}$  a galváncellában lejátszódó elektródreakció potenciálja. Már most előre jelezzük, hogy  $E_{\text{cell}}$  közelítőleg megegyezik a galvánceella elektromotoros erejével, azaz  $E_{\text{cell}} \approx E_{MF}$ .

A reakciópartnerek standard állapota esetén:

$$\Delta_r G^\circ = -zFE_{\text{cell}}^\circ.$$

$\Delta_r G^\circ$  meghatározása egy már ismert egyenlettel viszonylag egyszerű:

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

$\Delta_r G^\circ$ -ból az egyensúlyi állandó könnyen számolható. Mivel

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= -RT \ln K_a, \\ -zFE_{\text{cell}}^\circ &= -RT \ln K_a, \end{aligned}$$

s ebből

$$\exp \left( \frac{zF}{RT} E_{\text{cell}}^\circ \right) = K_a.$$

# EGYENSÚLYI ÁLLANDÓ SZÁMÍTÁSA

## Számítások termodinamikai adatokból

Szükséges adatok:

A reakcióban részt vevő anyagokra vonatkozó

- standard entalpiák
- standard entrópiák

Emlékezzünk:

1. Az entalpiákat egy tetszőleges zérus szinthez viszonyítjuk: standard nyomáson és egy viszonyítási hőmérsékleten (leggyakrabban 298,15 K hőmérsékleten), az ezen körülmények között stabil módosulatú elemek képződési entalpiája (standard képződési entalpiája) nulla.
2. Az elemek nem állandó módosulatának entalpiája egyenlő a két módosulat átalakulási hőjével.
3. A vegyületek standard entalpiája egyenlő a standard képződési entalpiával.
4. A standard entrópiák kiszámításában TD III. főtétele nyújt segítséget!

A következő összefüggéseket pedig már ismerjük:

$$H(T_2, p_2) = H(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_{p=p_1} dT + \int_{p_1}^{p_2} \left( V - T_2 \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right) dp$$
$$S(T_2, p_2) = S(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

Az általunk vizsgált reakcióban részt vevő komponensek standard képződési entalpiái (az elemek zérus szintjéhez viszonyított standard entalpiák) tehát mérhető (és természetesen számítható) adatok. Az entrópia számolásánál nem szabad megfeledkezni a fázisátalakulás entrópia hozzájárulásáról sem!

Ebből számítható az összes komponens standard entalpiája és entrópiája,  $H^\circ$ ,  $S^\circ$ , majd ezen mennyiségek sztöchiometriai számokkal súlyozott összege, megadja a  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$ , s végül a  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$  mennyiségeket.

A standard termodinamikai adatok általában kézikönyvekben megtalálhatók.

Példa: Snoeyink, V.L., and D. Jenkins (1980) Water Chemistry. John Wiley & Sons, New York.

**TABLE 3-1 Thermodynamic Constants for Species of Importance in Water Chemistry.\***

Species	$\Delta\bar{H}_f^\circ$ kcal/mole	$\Delta\bar{G}_f^\circ$ kcal/mole
$\text{Ca}_{(aq)}^{2+}$	-129.77	-132.18
$\text{CaCO}_{3(s)}$ , calcite	-288.45	-269.78
$\text{CaO}_{(s)}$	-151.9	-144.4
$\text{C}_{(s)}$ , graphite	0	0
$\text{CO}_{(g)}$	-94.05	-94.26
$\text{CO}_{2(aq)}$	-98.69	-92.31
$\text{CH}_{4(g)}$	-17.889	-12.140
$\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}^*$	-167.0	-149.00
$\text{HCO}_{3(aq)}^-$	-165.18	-140.31
$\text{CO}_{3(aq)}^{2-}$	-161.63	-126.22
$\text{CH}_3\text{COO}^-$ , acetate	-116.84	-89.0
$\text{H}_{(aq)}^+$	0	0
$\text{H}_{2(l)}$	0	0
$\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$	-21.0	-20.30
$\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$	-11.4	-2.52
$\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$	-197.0	-166.0
$\text{Mn}_{(aq)}^{2+}$	-53.3	-54.4
$\text{MnO}_{2(s)}$	-124.2	-111.1
$\text{Mg}_{(aq)}^{2+}$	-110.41	-108.99
$\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$	-221.00	-199.27
$\text{NO}_{2(aq)}^-$	-49.372	-26.43
$\text{NH}_{3(g)}$	-11.04	-3.976
$\text{NH}_{3(aq)}$	-19.32	-6.37
$\text{NH}_4^+$	-31.74	-19.00
$\text{HNO}_{2(aq)}$	-49.372	-26.41
$\text{O}_{2(aq)}$	-3.9	3.93
$\text{O}_{2(g)}$	0	0
$\text{OH}_{(aq)}^-$	-54.957	-37.595
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-57.7979	-54.6357
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-68.3174	-56.690
$\text{SO}_{4(aq)}^{2-}$	-216.90	-177.34
$\text{HS}_{(aq)}^-$	-4.22	3.01
$\text{H}_2\text{S}_{(l)}$	-4.815	-7.892
$\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$	-9.4	-6.54

Az ilyen fajta táblázatokból kiszámolható például az általunk már vizsgált reakció standard szabadentalpia-változása is!

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



$T=298 \text{ K}$  hőmérsékleten és  $p=1 \text{ bar}$  nyomáson az alábbi standard szabadentalpia értékek ismertek (kJ/mol):

$\text{CO}_2 (\text{g})$	-22,53
$\text{NH}_3 (\text{g})$	-0,95
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 (\text{aq})$ – ideális, 1 mol/kg molalitás	-11,64
$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	-13,55

Az adatokból egyszerű sztöchiometriai számokkal súlyozott összegzést végrehajtva  $\Delta_r G^\circ = -0,77 \text{ kJ/mol}$ .

A számítható egyensúlyi állandó ( $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_a$ ):

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

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

Megjegyzés: alacsony nyomásokon, híg karbamid-oldatban jó közelítést adhat a

$$\frac{(m_{\text{karbamid}} / m^\circ)}{(p_{\text{CO}_2} / p^\circ) (p_{\text{NH}_3} / p^\circ)^2} \approx K_{a(\text{mxf})}$$

kifejezés.

## Az egyensúlyi állandó számítása tetszőleges hőmérsékleten (adott nyomáson)

1. A standard termodinamikai adatok hőmérsékletfüggéséből (entalpia, entrópia).
2. A van't Hoff egyenlet integrálásával, ha az egyensúlyi állandót ismerjük egy adott  $T$ -n, értékét egy másik hőmérsékletre is ki tudjuk számítani.

Mindkét esetben szükségesek az állandó nyomáson vett (esetleg hőmérsékletfüggő) hőkapacitások.

Lásd a korábbi kifejezéseket!

Példa:

$$\ln K_a = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + C$$

Integrálás után:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

## Az egyensúlyi állandó számítása összetett reakciókban

Összetett reakciókban, ha két vagy több részreakció összege adja a bruttó reakciót, akkor a részreakciók standard reakció szabadentalpiáinak összege adja a bruttó reakció standard reakció szabadentalpiáját. Azaz:

$$\Delta_r G_I^\circ + \Delta_r G_{II}^\circ + \Delta_r G_{III}^\circ + \dots = \Delta_r G_{tot}^\circ$$

Ez az összefüggés miből következik?

Az egyes részlépések egyensúlyi állandóinak behelyettesítésével:

$$-RT \ln K_I - RT \ln K_{II} - RT \ln K_{III} - \dots = -RT \ln K_{tot},$$

vagy

$$-RT \ln(K_I K_{II} K_{III} \dots) = -RT \ln K_{tot},$$

s ebből

$$(K_I K_{II} K_{III} \dots) = K_{tot}.$$

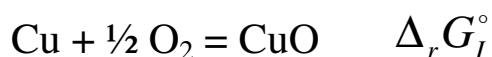
Eredményünk szerint a részlépések egyensúlyi állandóinak szorzata adja a bruttó reakció egyensúlyi állandóját!

Példa: szén égése két lépésben szén-monoxidon keresztül szén-dioxiddá.

Vigyázat! Hasonló hatása van egy egyensúlyi reakció sztöchiometriája megváltoztatásának. Például egy reakcióegyenlet sztöchiometriai számainak kettővel történő szorzása, a standard reakció szabadentalpia kettővel történő szorzását eredményezi, ami viszont az egyensúlyi állandó négyzetre emelését jelenti!

Ugyanezen az elven, ha az eredő reakció két vagy több részreakció különbsége, akkor az egyensúlyi állandók hányadosa adja az eredő reakció egyensúlyi állandóját!

Példa: egy egyszerű oxigéncsere – rézoxid redukciója szénnel.



A bruttó reakció egyensúlyi állandójára:

$$\frac{K_{II}}{K_I} = K_{tot}$$

Néhány további részletért (pl. disszociációfok és egyensúlyi állandó kapcsolata) ld. Riedel M. jegyzetét!