

AZ EGYENSÚLYI REAKCIÓK: ALKALMAZÁSOK

Az egyensúly eltolása, megfordítható reakciók

Értelmezzük az alábbi jól ismert fogalmakat!

Legkisebb kényszer elve, egyensúly eltolása, tömeghatás törvénye, Le Chatelier-Brown elv

Tömeghatás törvénye:

Adott T és p mellett egy reakció termodinamikai egyensúlyi állandója állandó!
Ez nem meglepő, igaz?

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

vagy részletesebben

$$K_a = \frac{a_{P, \text{egyensúlyi}}^{v_P} a_{Q, \text{egyensúlyi}}^{v_Q} \cdots}{a_{A, \text{egyensúlyi}}^{v_A} a_{B, \text{egyensúlyi}}^{v_B} \cdots}$$

A kifejezésben nem maguk az individuális aktivitások, hanem az aktivitások aránya állandó. Bármely aktivitás megváltoztatása magával vonja az összes többi aktivitás megváltozását úgy, hogy az egyensúlyi állandó állandó marad!

Az egyensúly eltolása:

A tömeghatás törvényének előbb látott illusztrációját (az aktivitások adott T és p melletti eltolásával) másképp az egyensúly eltolásának is nevezzük, hiszen megváltoztatjuk legalább az egyik egyensúlyi aktivitást, s ezzel az összes aktivitás (beleértve a megváltoztatottat is) megváltozik, felvéve egy új, az egyensúlyi állandónak megfelelő értéket.

Mi tolódik el? Az egyensúlyhoz tartozó ζ !

Az egyensúlyi aktivitások megváltoztatásának másik módja a hőmérséklet és/vagy a nyomás megváltoztatása. Ekkor megváltozhat az egyensúlyi állandó értéke, s ezáltal természetesen megváltozhatnak az egyensúlyi aktivitások is! Így újra megváltozik az egyensúlyi ζ !

Az egyensúlyhoz tartozó reakcióextenzitás megváltoztatása (ami az egyensúlyi aktivitások megváltozásában jelentkezik) jelenti tehát az egyensúly eltolását.

Le Chatelier-elv (más néven legkisebb kényszer elve):

Láttuk a példákat az egyensúlyi állandó hőmérséklet- és nyomásfüggésénél, de az aktivitások megváltoztatása esetén is ugyanezt a hatást láthatjuk állandó T és p mellett.

Megfordítható reakciók:

$\Delta_r G$ előjele egy adott kémiai reakcióban a reakció körülményeinek megváltoztatásával megváltoztatható. Ezzel megváltoztatható a reakcióextenzitás változásának iránya!

Ugyanis, 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!

Egy reakció szabadentalpia-változása:

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

Egyensúlyban:

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

Általában tehát:

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

vagy tömörített formában:

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

vagy egy másik formában

$$RT \ln \frac{I}{K_a} = \Delta_r G$$

$\Delta_r G$ előjelét tehát K_a és I viszonya szabja meg!

Ugyanis, ha

- $I < K_a$ akkor a reakció az előrehaladás irányában játszódik le,
- $I > K_a$ akkor a reakció a reakcióegyenlethez képest fordított irányban játszódik le,
- $I = K_a$ akkor termodinamikai egyensúly áll fenn.

Ezek szerint a reakció iránya ($\Delta_r G$ előjele) a két tényező, K_a és I , megváltoztatásával érhető el.

Vizsgáljunk meg két esetet:

1. I megváltoztatása adott K_a mellett. Ez a pillanatnyi aktivitások megváltoztatását jelenti adott T és p mellett.

I értékét tehát úgy kell megváltoztatni az aktivitások megváltoztatásával, hogy a reakció a fenti relációk alapján a megkívánt irányban játszódjék le.

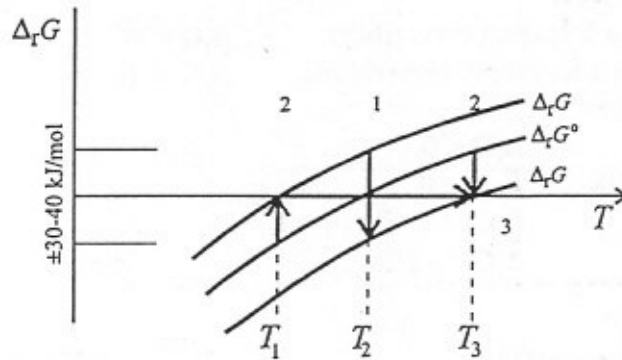
Ha $K_a = 10^4$, akkor a reakció előrehaladásához az szükséges, hogy $I < 10^4$ legyen.

Tapasztalat szerint azon reakciók iránya változtatható meg reálisan, melyekre $10^{-4} < K_a < 10^4$, vagy másképp $|\Delta_r G^0| = 30-40$ kJ/mol. Ez azzal a ténnyel van összefüggésben, hogy az aktivitások nem változtathatóak teljesen tetszés szerint.

2. K_a megváltoztatása adott I mellett. Ez T és p megváltoztatását jelenti adott pillanatnyi aktivitások mellett. Ez is az I/K_a hányados megváltoztatását jelenti.

T változtatása reálisan a 100 – 3000 K tartományt, p változtatása az 1 – 10^7 Pa nyomástartományt foghatja át.

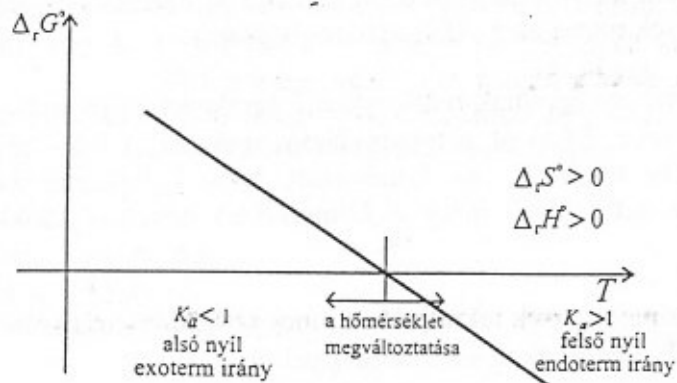
ÁBRA: RM. 7.12



7.12. ábra Az egyensúly eltolása.

1. A reakció irányának megváltoztatása adott hőmérsékleten.
2. A $\Delta_r G^\circ$ alapján önként végbemenő folyamat módosítása egyensúlyiá ($\Delta_r G = 0$) az összetétel megváltoztatásával.
3. Az egyensúly eltolása a hőmérséklettel. Megváltozik a $\Delta_r G^\circ$ és az egyensúlyi összetétel.

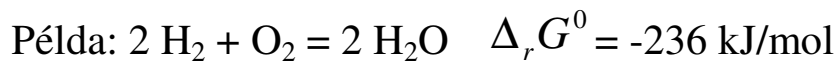
ÁBRA: RM. 7.13.



7.13. ábra A reakció irányának befolyásolása a hőmérséklettel adott (itt egységnyi) aktivitásnál.

Nem-megfordítható reakciók:

Olyan reakciók, melyek esetén az előbb felsorolt két módszer egyike sem kivitelezhető a reakció megfordítására.



Egyensúlyra vezető reakciók:

$\Delta_r G$ értéke kezdetben nem nulla, de a reakció előre haladásával (ξ növekedésével) nullához tart.

Egyensúlyi reakció:

$\Delta_r G$ értéke nulla, a reakció (és a visszafelé lejátszódó reakció is) folyamatosan végbemegy (ξ nem változik).

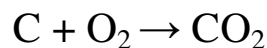
Heterogén kémiai egyensúlyok

A reagáló komponensek több fázisban is jelen vannak, ezért mind a kémiai egyensúly, mind a fázisegyensúly feltételeinek fenn kell állnia.

Két példát vizsgálunk, mely szilárd-gáz heterogén rendszerekben játszódik le.

1. Példa: szén oxidációja

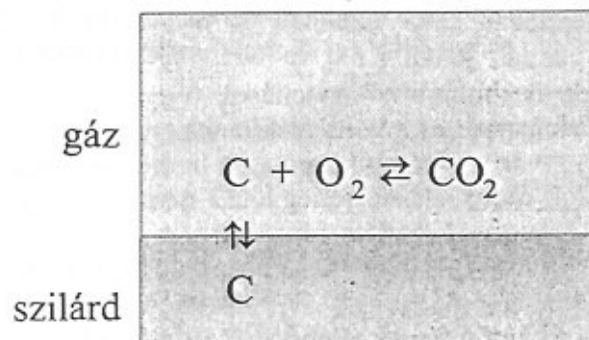
A reakcióegyenlet:



Feltételezéseink:

- A rendszerben az oxigén és a szén-dioxid csak a gázfázisban van jelen, a szén mindkét fázisban.

ÁBRA: RM. 7.10



- A gázok ideális gázként viselkednek, ezért a fugacitások használatától eltekinthetünk.
- A rendszerben fennáll mind a termikus, mind a mechanikai egyensúly.

A rendszerben fennálló fázisegyensúly feltétele:

$$\mu_{\text{C}(g)}(T, p) = \mu_{\text{C}(sz)}(T, p)$$

A rendszerben fennálló kémiai egyensúly feltétele (a gázfázisban):

$$\mu_{\text{CO}_2(g)}(T, p) - \mu_{\text{C}(g)}(T, p) - \mu_{\text{O}_2(g)}(T, p) = 0$$

Ez az egyenlet miből következik?

Az egyes komponensek kémiai potenciáljai a következőképp írhatók fel:

$$\mu_{O_2(g)}(T, p) = \mu_{O_2(T)}^\circ(T) + RT \ln p_{O_2} / p^\circ$$

$$\mu_{CO_2(g)}(T, p) = \mu_{CO_2(g)}^\circ(T) + RT \ln p_{CO_2} / p^\circ$$

A szénre pedig:

$$\mu_{C(g)}(T, p) = \mu_{C(g)}^\circ(T) + RT \ln p_C / p^\circ,$$

de mivel

$$\mu_{C(g)}(T, p) = \mu_{C(sz)}(T, p),$$

megmutatható (tehát azért nem teljesen triviális!), hogy

$$\mu_{C(g)}(T, p) = \mu_{C(sz)}^*(T)$$

(ugyanis a szilárd fázis tiszta szén)

$$\mu_{C(sz)}^*(T) = \mu_{C(g)}^\circ(T) + RT \ln p_C / p^\circ.$$

Az egyenletekből kétféle egyensúlyi állandó is felírható!

1. eset

Ekkor az egyensúlyi állandó megadható a nyomásokkal kifejezve:

$$\Delta_r G^\circ = \mu_{CO_2(g)}^\circ(T) - \mu_{O_2(g)}^\circ(T) - \mu_{C(g)}^\circ(T) = -RT \ln K_{ap},$$

ahol

$$K_{ap} = \frac{(p_{CO_2} / p^\circ)}{(p_C / p^\circ)(p_{O_2} / p^\circ)}$$

Értelmezés: a reakció csak a gázfázisban játszódik le.

Hátrány: a gázfázisú szén parciális nyomása nagyon kicsi, nehezen mérhető (ha egyáltalán mérhető). A probléma elkerülhető, ha felismerjük, hogy a szén gázfázisbeli nyomása egy konstans, amit a fázisegyensúly szab meg.

2. eset

Az egyensúlyi állandó ekkor is megadható a nyomásokkal kifejezve:

$$\Delta_r G^\circ = \mu_{CO_2(g)}^\circ(T) - \mu_{O_2(g)}^\circ(T) - \mu_{C(s)}^*(T) = -RT \ln K'_{ap},$$

ahol

$$K'_{ap} = \frac{(p_{CO_2} / p^\circ)}{(p_{O_2} / p^\circ)}.$$

Vegyük észre, hogy a szén gázfázisbeli kémiai potenciálja helyett a vele egyenlő szilárd fázisbeli kémiai potenciált használjuk. Az így definiált egyensúlyi állandó tekinthető egy részleges egyensúlyi állandónak, vagy egy vegyes egyensúlyi állandónak is. Ugyanis:

$$K'_{ap} = \frac{(p_{CO_2} / p^\circ)}{(p_{O_2} / p^\circ)} = \frac{(p_{CO_2} / p^\circ)}{(p_{O_2} / p^\circ) x_C} = K_{apx},$$

ahol $x_C=1$, a szén móltörtje szilárd fázisban.

Értelmezés: a reakció a fázishatáron játszódik le.

K_{ap} és K'_{ap} abban különbözik, hogy az utóbbi már nem tartalmazza a szén gázfázisbeli nyomását, ami állandó. A 2. esetben tehát érdektelen, hogy a szén jelen van-e a gázfázisban. Gyakorlatban ez utóbbi módon szokás megadni a heterogén (szilárd/gáz) reakciókra vonatkozó egyensúlyi állandót.

Tekintsünk egy másik példát is!



Ebben a reakcióban a CaCO_3 és a CaO jelen van tiszta szilárd fázis formájában, a CO_2 gázfázisban található. Az előző reakcióban tekintett 2. eset analízisét felhasználva az egyensúlyi állandó:

$$K_{apx} = \frac{(p_{\text{CO}_2} / p^\circ) x_{\text{CaO}}}{x_{\text{CaCO}_3}} = (p_{\text{CO}_2} / p^\circ).$$

Mivel

$$-RT \ln K_a = \Delta_r G^\circ,$$

a fenti reakcióra igaz

$$K_{apx} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right),$$

vagy a szén-dioxid egyensúlyi nyomásával:

$$(p_{\text{CO}_2} / p^\circ) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right), \text{ vagy}$$

$$(p_{\text{CO}_2} / p^\circ) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right)$$

Általában fém-karbonátok bomlására $\Delta_r S^\circ > 0$. Az egyenlet tovább közelíthető:

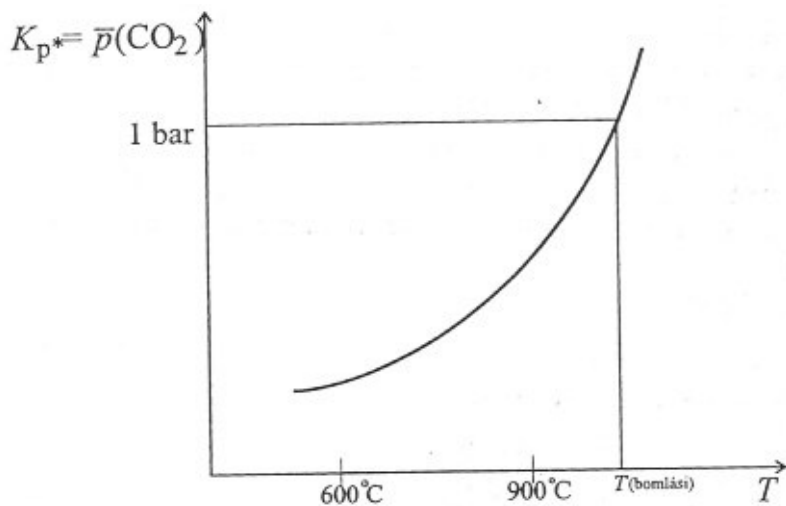
$$(p_{\text{CO}_2} / p^\circ) = A \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT}\right)$$

Az egyensúlyi nyomás hőmérsékletfüggését tehát $\Delta_r H^\circ$ előjele határozza meg. Ha $\Delta_r H^\circ > 0$, akkor az egyensúlyi nyomás nő a hőmérséklettel. Azt a

hőmérsékletet, melyen a szén-dioxid egyensúlyi nyomása eléri a külső nyomást, bomlási hőmérsékletnek nevezzük.

Figyelem! Mind $\Delta_r H^\circ$, mind $\Delta_r S^\circ$ függenek a hőmérséklettől!

ÁBRA: RM. 7.11.



7.11. ábra A CaCO_3 termikus bomlása. Az egyensúlyi nyomás hőmérsékletfüggése.

Érdeemes összehasonlítani a különböző egyensúlyok paramétereinek hőmérsékletfüggését. Ismerjük fel az egyenletek alaki hasonlóságát! Lásd táblázat a RM. Jegyzetben, Reakció egyensúly, 27. oldal.

A reakciók lefutásának megítélése: fémek előállítása oxidjaikból

Egy reakció spontán lefutásának termodinamikai feltételét $\Delta_r G$ előjele szabja meg. Mivel

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

a reakcióhő, $\Delta_r H$, előjele még nem feltétlenül adja meg a reakció irányát (ezt állítja a már túlhaladott Berthelot-Thomson elv), hiszen $\Delta_r S$ is befolyásolja $\Delta_r G$ előjelét.

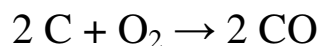
$\Delta_r G$ (s így maga a reakció lefutásának kritériuma is) természetesen függ a rendszer termodinamikai állapotjelzőitől.

Most csak a hőmérsékletfüggést vizsgáljuk. Induljunk ki az alábbi jól ismert összefüggésből:

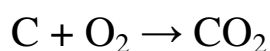
$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r S .$$

Első lépésben tételezzük fel, hogy $\Delta_r S$ független a hőmérséklettől. Ekkor a reakció szabadentalpia-változása lineárisan változik a hőmérséklettel! $\Delta_r S$ előjele természetesen a kiindulási anyagok és a termékek moláris entrópiáitól függ. Abban az esetben, ha a termékek rendezetlenebbek a kiindulási anyagoknál (például gázképződéssel járó reakciók), $\Delta_r S$ előjele pozitív, így $\Delta_r G$ meredeksége a hőmérséklet függvényében negatív lesz. Ilyen esetekben T növelése növeli a reakció termodinamikai hajtóerejét.

Példa:



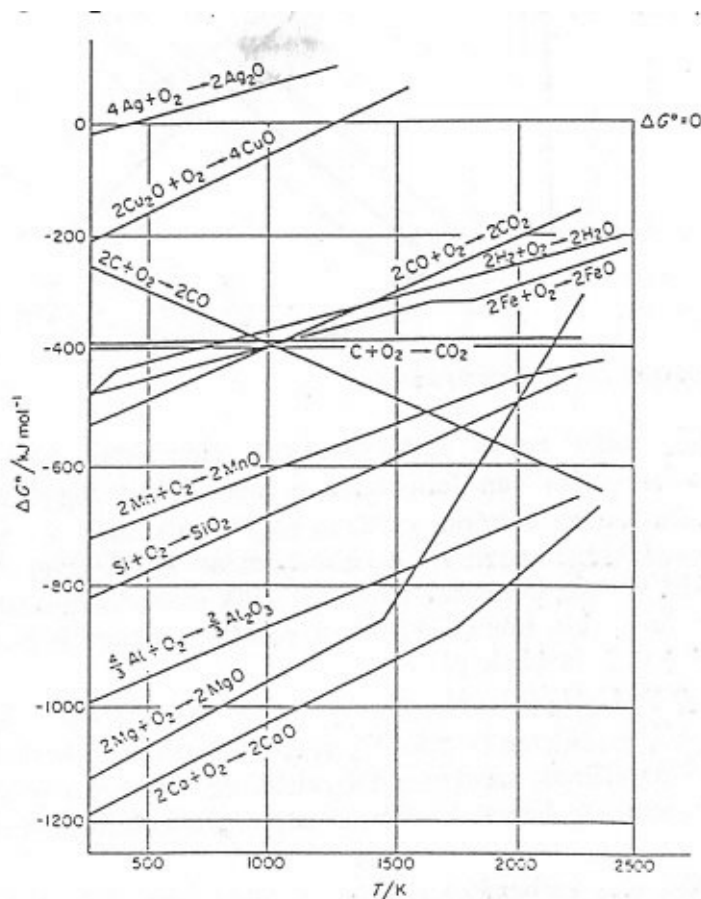
Ha a rendezetlenség nagyjából azonos, akkor $\Delta_r S$ értéke megközelítőleg nulla lesz:



Ha gázfázis tűnik el, és kondenzált fázis jön létre, akkor $\Delta_r S$ előjele negatív, így $\Delta_r G$ meredeksége a hőmérséklet függvényében pozitív lesz. Ilyen esetekben T növelése csökkenti a reakció termodinamikai hajtóerejét. Ilyenek a fémozidációs reakciók.

Kvantitatív következtetések levonásához az azonos típusú reakciók összehasonlítását azonos körülmények között kell vizsgálni. Ezért $\Delta_r G$ hőmérsékletfüggése helyett $\Delta_r G^\circ$ hőmérsékletfüggését szokás megvizsgálni. A $\Delta_r G^\circ - T$ diagramokat Ellingham diagramoknak nevezzük.

ÁBRA: RM. 7.14.



Az ábrán tehát $\Delta_r G^\circ$ -t ábrázoljuk a hőmérséklet függvényében.

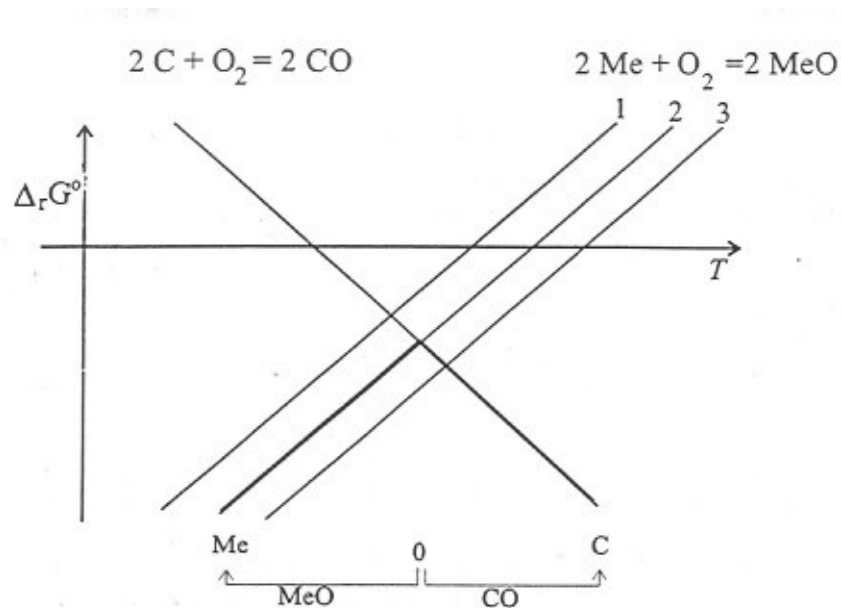
Fontos észrevenni:

- az itt feltüntetett összes fém oxidációs reakciójának csökken a termodinamikai hajtóereje (pontosabban?) T növelésével.

- Mint azt jósoltuk, a $C + O_2 \rightarrow CO_2$ reakció termodinamikai hajtóereje gyakorlatilag független a hőmérséklettől.
- Mint azt jósoltuk, a $2 C + O_2 \rightarrow 2 CO$ reakció termodinamikai hajtóereje nő T növelésével.

Az ábra segítségével következtetések vonhatók le a fém-oxidok redukálhatóságáról.

ÁBRA: RM. 7.15.



$2 MeO + 2C \rightarrow 2 Me + 2CO$ reakció felírható, mint az ábrán feltüntetett két reakció különbsége!

Tehát:

$$\Delta_r G^\circ (\text{redukció}) = \Delta_r G^\circ (CO) - \Delta_r G^\circ (MeO).$$

Ez a kifejezés csak akkor lesz negatív, ha

$$\Delta_r G^\circ (CO) < \Delta_r G^\circ (MeO).$$

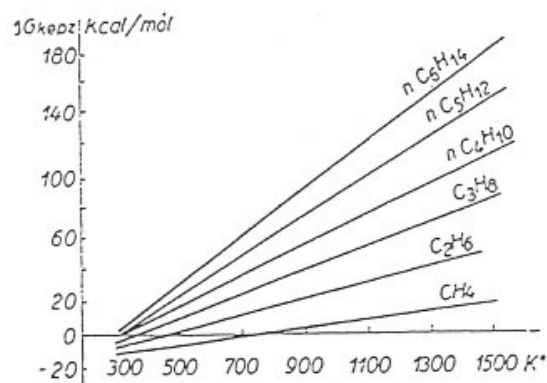
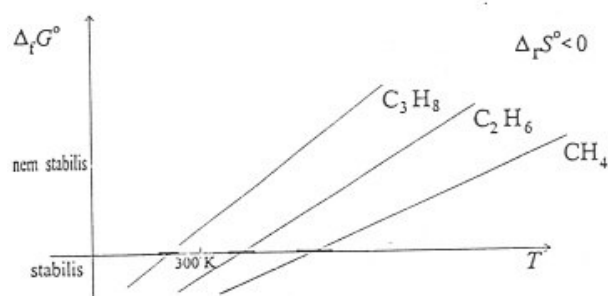
Az ábra alapján az is megjósolható, hogy a redukció során inkább CO_2 , vagy CO keletkezik.

A reakciók lefutásának megítélése: két másik példa

Szénhidrogének elemeikből való képződési reakciójának szabadentalpia-változása:

- az entrópia változásra $\Delta_r S^\circ < 0$ a képződési reakció során, ezért a meredekségek pozitívak
- T növelésével a szénhidrogének bomlása termodinamikailag lehetségessé válik
- Kisebb T -n a paraffinok, nagyobb T -n az olefinek stabilabbak.
- Kőolaj nagy hőmérsékleten vezetett desztillációja (krakkleparlás)

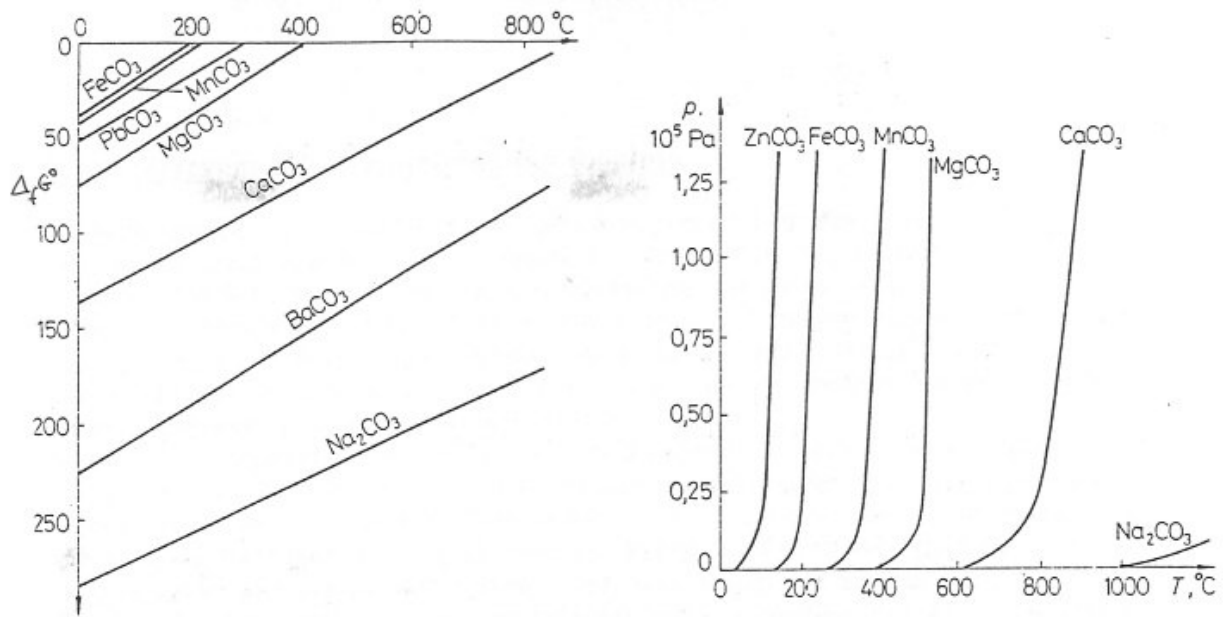
ÁBRA: RM. 7.16.



Fém-karbonátok képződési szabadentalpia-változásai fém-oxid és szén-dioxid reakciójából:

- A képződési reakció fordítottja a bomlási reakció
Milyen kapcsolatban van egymással a képződési és a bomlási reakció egyensúlyi állandója és standard szabadentalpia-változása?
- Az a karbonát a stabilisabb, melynek képződési szabadentalpia-változása negatívabb.
Vigyázat! Az ábrán lemaradt a negatív előjel!
- A legkevésbé stabilis ZnCO_3 bomlásakor a CO_2 egyensúlyi nyomása a felsorolt karbonátok közül a legalacsonyabb hőmérsékleten éri el a bomlási nyomást!

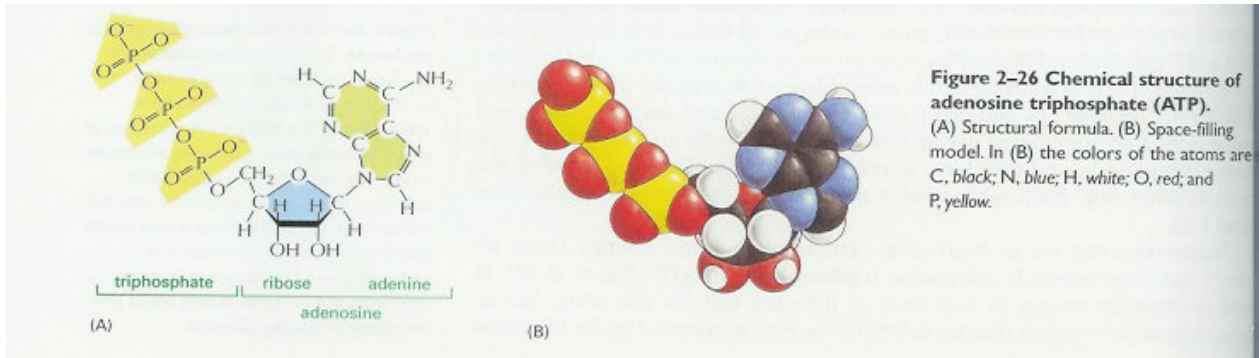
ÁBRA: RM. 7.17.



Biokémiai energiatermelő reakciók termodinamikája

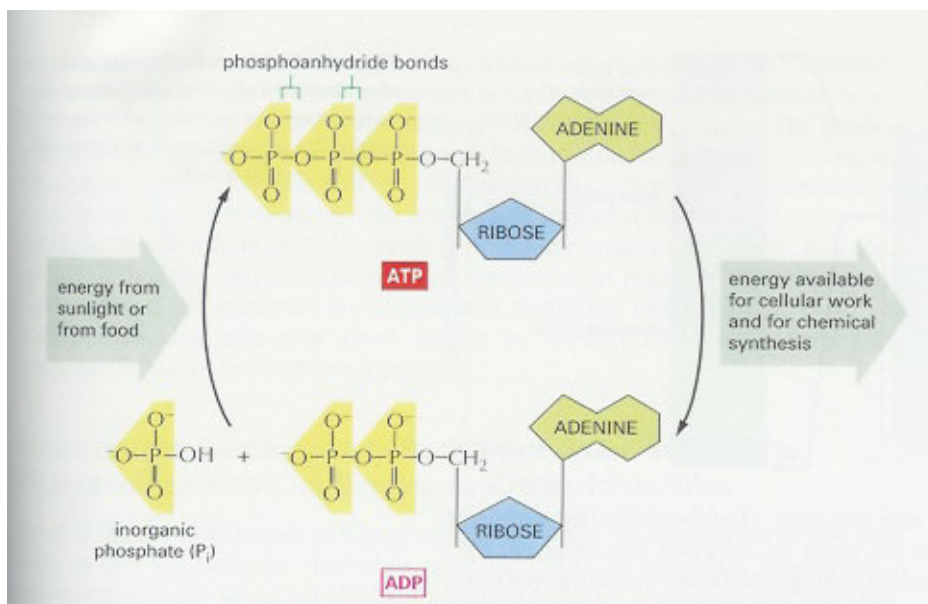
Az anyagcsere egyik központi energiaraktározó vegyülete az adozin-trifoszfát (ATP).

ÁBRA: Alberts-Johnson-Lewis-Raff-Roberts-Walter:
The biology of the cell



Hatásának lényege, hogy energia felszabadulása mellett hidrolízis során képes terminális foszfát csoportjának leadására. Az ATP ekkor ADP-vé alakul. A felszabadult energia enzimek segítségével energia befektetésével lejátszódó folyamatok energiaigényének fedezésére fordíthat az élő szervezetekben.

ÁBRA: Alberts-Johnson-Lewis-Raff-Roberts-Walter:
The biology of the cell



A hidrolízis egyenlete:



Termodinamikai pontosítás:

- a hidrolízis standard szabadentalpia-változására vagyunk kíváncsiak például az emberi szervezet hőmérsékletén, 37 °C-on.
- Mi legyen a standard állapot? Standard állapotban az aktivitás egységnyi. (Ezt honnan tudjuk?)
- A $\text{H}^+(\text{aq})$ standard állapota $\text{pH}=0$ -t jelentene! Nem praktikus. Legyen a biológiai standardállapotban $\text{pH}=7$.
- A termodinamikai és a biológiai standardállapot között egyszerű kapcsolat található: (v db $\text{H}^+(\text{aq})$ keletkezésével járó hidrolízis esetén)

$$\Delta_r G^\circ' = \Delta_r G^\circ + 7\nu RT \ln 10$$

- Az ATP hidrolízisére 37 °C-on:

$$\Delta_r G^\circ' = -30 \text{ kJ/mol}, \Delta_r H^\circ' = -20 \text{ kJ/mol}, \Delta_r S^\circ' = +34 \text{ J/mol}\cdot\text{K},$$

- A reakció végbemenetének termodinamikai hajtóereje nagy.
- A reakció hőmérsékletre érzékeny (lásd az entrópia nagy értékét).
- ATP képződése aerob vagy anaerob körülmények között.

- Aerob anyagcsere:

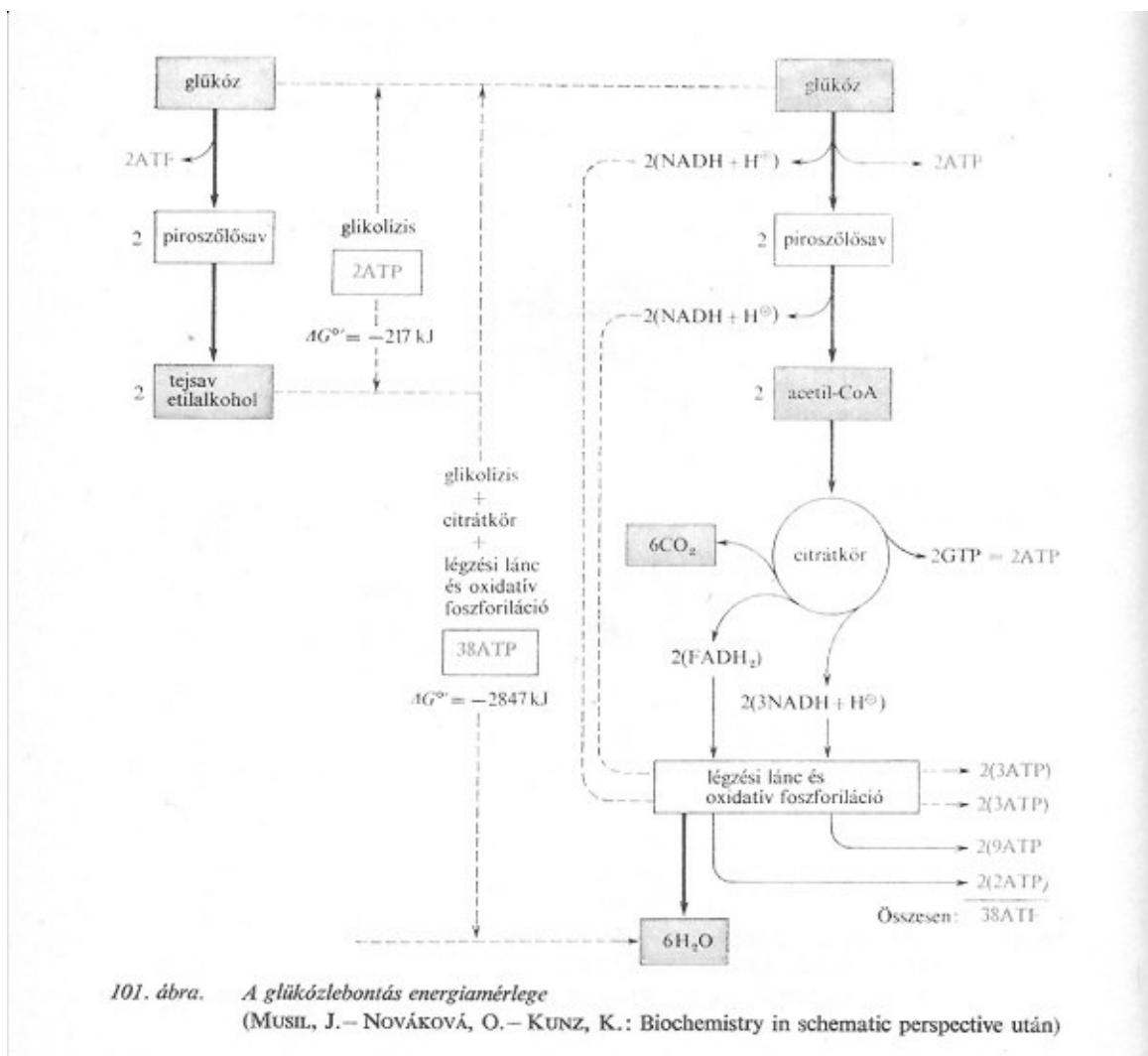
Glükóz → piroszölősav → a mitokondriumban Acetyl-CoA → citrátkör, terminális oxidáció (CO₂ és H₂O képződésével) → 38 ATP molekula képződik 1 glükóz molekulából!

Mivel a glükóz égésére $\Delta_r G^\circ = -2880 \text{ kJ/mol}$, ez a hozzáférhető energia körülbelül 40 %-a. Ennyi energia raktározódik el a sejt céljaira!

Mitokondrium: „sejtbe integrálódott ősi baktérium”, speciális sejtorganelum, melyben ATP szintetizálása mellett a sejtlegzés játszódik le.

AcetylCoA: acetyl-koenzim-A

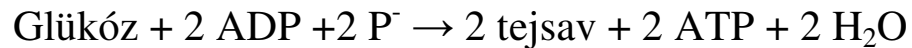
ÁBRA: Gombkötő-Sajgó: Biokémia



- Anaerob anyagcsere: a belélegzett oxigén nem játszik szerepet benne (oxigénhiányos környezet). Például: a szülés során a magzatban, vagy nagy intenzitású izommunkánál, de a krokodil hirtelen mozdulatai során is!

A folyamat neve glikolízis. A reakció során 2 molekula tejsav, vagy 2 molekula etanol keletkezik 2 ATP mellett.

Például:



A folyamatra: $\Delta_r G^\circ = -218 \text{ kJ/mol}$, így önként lejátsszódik.

Ez a glükóz lebontásának egy „ősi” útvonala, ugyanis minden sejt képes rá, azok amelyekben nincs mitokondrium (pl. vörösvérsejtek) csak így juthatnak glükózból energiához.