**III. Termodinamikai alapok: a változások energetikája; a folyamatok iránya, egyensúlyok.** 2011/26

**III.1. Termokémia**

**Alapfogalmak. *U* és *H*, reakcióhő, Hess-tétel, képződéshő**

Hőmennyiség, hőkapacitás: *Q = C ΔT*

C - *hőkapacitás*; extenzív mennyiség; jelentése: mennyi hő kell ahhoz, hogy az adott rendszer hőmérséklete 1 oC-al emelkedjen.

*Fajlagos* hőkapacitás (fajhő): 1 grammra vagy 1 mólra vonatkozó *C*.

*Q* dimenziója: kJ, kcal ..... 1 cal = 4.184 J

Reakcióhő: a reakció során a környezettel kicserélt hőmennyiség, a reakcióegyenlet által kifejezett mólszámokra vonatkozóan.

Előjel-konvenció: a rendszerrel közölt hő; tehát, ha a reakció hőtermelő (*exoterm,* hőt ad át a környezetnek), akkor a reakcióhő negatív.

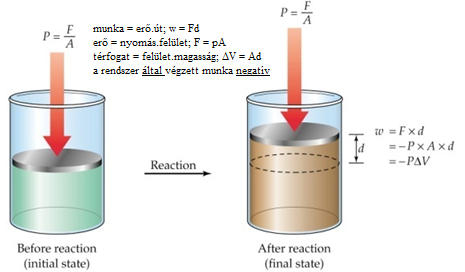
**Hess-tétel:** a reakcióhő független az úttól, értékét a kezdeti és végállapot egyértelműen meghatározza. (Vagyis: Egy bruttó reakció tetszőlegesen felbontható részfolyamatokra).

A reakcióhő (legalábbis elvben) különböző a szerint, hogy állandó térfogaton (zárt edény), vagy állandó nyomáson (nyitott edény) mérjük:

*V* = const.; *Q = ΔU U* − *belsőenergia*

p = const.; *Q = ΔH H* − *entalpia*

T, a hőmérséklet, mindkét esetben *constans*. (Ez így értendő: ha pl. hőt termelt a folyamat, *Q* mérésekor a rendszert az eredeti T-re kell visszahűteni!)

A kétféle *Q* különbsége a *térfogati munkából* adódik. Az ábra szerint (negatív előjel, mert konvenció szerint a rendszeren végzett munka a pozitív): *-w = pΔV*

munka = erő.út; w = Fd. erő = nyomás.felület, F = pA. térfogat = felület.magasság, ΔV = Ad.

A rendszer által végzett munka negatív.

Már látszik, miért célszerű egy új függvényt, az entalpiát bevezetni: ha a rendszerrel Q hőt közlünk és rajta *w* munkát végzünk, ezek összege a belsőenergia megváltozása: *ΔU = Q + w = Q − pΔV.*

Tehát definiálva az *entalpiát,* mint: *H = U + pV*,

*H* megváltozása (ha *p* *= const.) ΔH = ΔU + p ΔV,* a reakcióhő.

Külön elnevezések: olvadáshő, párolgáshő, stb., néhány adatot

ld. korábban, fázisátalakulásoknál (22. lap).

*Allotróp* módosulatok átalakulása:

S(rombos) → S(monoklin) *ΔH* = + 0.08 kcal/mol

P(sárga) → P(vörös) *ΔH* = − 3.7 kcal/mol

Oldáshő *Enthalpy of Solvation* (*H*solv **kJ/mol**)

**Substanc Hsolv             Substance Hsolv**

AlCl3(s) -373.63 H2SO4(l) -95.28

LiNO3(s) -2.51 LiCl(s) -37.03

NaNO3(s) 20.50 NaCl(s) 3.88

KNO3(s) 34.89 KCl(s) 17.22

NaOH(s) -44.51 NH4Cl(s) 14.77

Kémiában: égéshő, közömbösítési hő, stb.

Termokémiai egyenlet: a reakcióegyenlet mellett feltüntetjük a reakcióhőt (entalpiaváltozást) is. A résztvevők (halmaz)állapotának feltüntetése fontos!

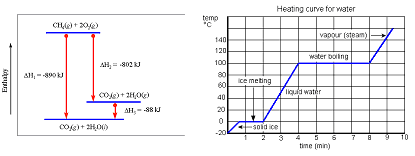
Pl. C6H6(l) + O2(g) = CO2(g) + H2O(l) *ΔH* = -3173 kJ/mol

Több egyenlet algebrai egyenletként manipulálható.

**Képződéshő**: azon folyamat reakcióhője, melyben 1 mól anyag elemeiből képződik ⇒ elemek képződéshője zérus.

Tisztázandó: U vagy H; és az állapotjelzők értékeit meg kell adni. Általában ΔH-t szokás használni, ld. táblázat.

Diagramok: entalpiadiagramok, fűtési görbék

****

Korábbról egy entalpiadiagram: *Born-Haber* körf., 11. lap

----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------- S*tandard képződéshők (standard képződési entalpia,* ΔHf o): A nyomás standard, po =1 atm. És általában 25 oC-ra adják meg.

Vegyük észre: allotrópia esetén nem mindig a legalacsonyabb energiájú forma a zéruspont, ld. foszfor.

Táblázat: gyakoribb anyagok standard képződéshője 25oC -on (forrás: Brady, T6.1.)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Substance | ΔHf (kJ/mol) | Substance | ΔHf (kJ/mol) | Substance | ΔHf (kJ/mol) |
| Al2O3(*s*) | -1676 | C4H10(*g*) | -126 | MgCl2⋅2H2O(*s*) | -1280 |
| Al2(SO4)3(*s*) | -3441 | C6H6(*l*) | +49.0 | Mg(OH)2(*s*) | -924.7 |
| As4O6(*s*) | -1314 | CH3OH(*l*) | -238 | KMnO4(*s*) | -813.4 |
| As2O5(*s*) | -925 | C2H5OH(*l*) | -278 | MnSO4(*s*) | -1064 |
| BaCO3(*s*) | -1219 | HCHO(*g*) (formaldehyde) | -108.6 | NH3(*g*) | -46.0 |
| BaCl2(*s*) | -860.2 | CH3CHO(*g*) (acetald.) | -167 | NH4Cl(*s*) | -314.4 |
| Ba(OH)2 | -998.22 | (CH3)2CO(*l*) (acetone) | -248.1 | NO(*g*) | +90.4 |
| BaSO4(*s*) | -1465 | CO(NH2)2(*s*) (urea) | -333.5 | NO2(*s*) | +34 |
| Br2(*g*) | +30.9 | HCl(*g*) | -92.5 | N2O(*g*) | +81.5 |
| HBr(*g*) | -36 | HCl(*aq*) | -167.2 | HNO3(*l*) | -174.1 |
| CaCO3(*s*) | -1207 | (NH4)2Cr2O7(*s*) | -1807 | O3(*g*) | +143 |
| CaCl2(*s*) | -795.8 | K2Cr2O7(*s*) | -2033.01 | P(*s*, white) | 0 (***vörös: −3.7***) |
| CaO(*s*) | -635.5 | CuCl2(*s*) | -172 | P4O10(*s*) | -2984 |
| Ca(OH)2(*s*) | -986.6 | CuO(*s*) | -155 | H3PO4(*s*) | -1279 |
| Ca3(PO4)2(*s*) | -4119 | Cu2S(*s*) | -79.5 | KCl(*s*) | -436.8 |
| CaSO4(*s*) | -1433 | CuS(*s*) | -53.1 | SiO2(*s*, alpha) | -910.0 |
| CaSO4⋅ 1/2H2O(*s*) | -1573 | CuSO4(*s*) | -771.4 | NaF(*s*) | -571 |
| CaSO4⋅2H2O(*s*) | -2020 | CuSO4⋅5H2O(*s*) | -2279.7 | NaCl(*s*) | -413 |
| C(*s*, graphite) | 0 | HF(*g*) | -271 | NaBr(*s*) | -360 |
| C(*s*, diamond) | +1.88 | H2O(*l*) | -286 | NaI(*s*) | -288 |
| CCl4(*l*) | -134 | H2O(*g*) | -242 | NaHCO3(*s*) | -947.7 |
| CO(*g*) | -110 | H2O2(*l*) | -187.8 | Na2CO3(*s*) | -1131 |
| CO2(*g*) | -394 | I2(*g*) | +62.4 | Na2O2(*s*) | -504.6 |
| CO2(*aq*) | -413.8 | HI(*g*) | +26 | NaOH(*s*) | -426.8 |
| H2CO3(*aq*) | -699.65 | Fe2O3(*s*) | -822.2 | Na2SO4(*s*) | -1384.49 |
| CS2(*l*) | +89.5 | Fe3O4(*s*) | -1118.4 | S(*s*, rhombic) | 0 (***monoklín: +0.08***) |
| CS2(*g*) | +117 | PbO(*s*) | -217.3 | SO2(*g*) | -297 |
| CH4(*g*) | -74.9 | PbO2(*s*) | -277 | SO3(*g*) | -396 |
| C2H2(*g*) | +227 | Pb(OH)2(*s*) | -515.9 | H2SO4(*l*) | -813.8 |
| C2H4(*g*) | +51.9 | PbSO4(*s*) | -920.1 | SnCl4(*l*) | -511.3 |
| C2H6(*g*) | -84.5 | LiCl(*s*) | -408.8 | SnO2(*s*) | -580.7 |
| C3H8(*g*) | -104 | MgCl2(*s*) | -641.8 | ZnO(*s*) | -348 |

**III.2. Termodinamikai alapfogalmak;**

**az I. és a II. főtétel**

*Termo − dinamika:* hő *−* mozgás, változás − hőátadással kapcsolatos változások, folyamatok. Általánosabban: az energia különböző formáinak egymásba alakulása. Szá­munkra legfontosabb lesz: folyamatok iránya, egyensúly.

Fogalmak rendszer, környezet; állapotfüggvény;

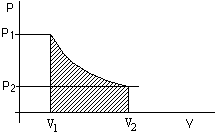
izoterm, *izobár,izochor, adiabatikus* változás.

*Reverzibilis* és *irreverzibilis* folyamatok

Reverzibilis: idealizált határeset; végtelen sok kis lépésben (tehát végtelen lassan) történő változás, melynek során az egyensúlytól csak infinitezimálisan tér el a rendszer. A valóságban minden folyamat irreverzibilis!

Szemléltető példa: ideális gáz reverzibilis és irreverzibilis kiterjedése. (Ld. 26. o. is, az entalpiánál). A külső nyomás legyen p2. Ha hirtelen engedjük kiterjedni a gázt, konstants p2 ellen végzett munkája p2(V2-V1). Ha a dugattyút erővel visszatartjuk, s csak egészen kis lépésekben engedjük mozogni, minden lépésben egyensúlyi, p = RT/V nyomás ellen dolgozik. Ki is számíthatjuk a reverzibilis folyamatban végzett munkát (w’ most a rendszer által végzett munka, vö. *w* a 26. o.-on):

*dw' = pdV = RT/V dV; w'rev = RT dV = RTln(V2/V1)*



Ugyanakkor, p=const. mellett, láttuk *w'irrev = p(V2-V1).*

Látjuk: "maximális munka" − reverzíbilis folyamatban.

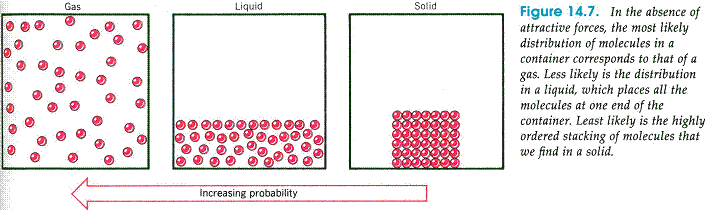
**I. főtétel:**

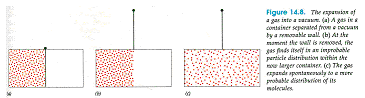
Izolált rendszer belső energiája állandó

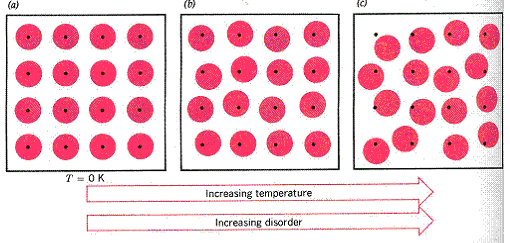
Az energiamegmaradás speciális megfogalmazása. Lásd fentebb a Hess-tételt is, az történelmi háttere I.-nek.

**II. főtétel: entrópia, a folyamatok iránya**

a) Az entrópia statisztikus mechanikai megközelítése

hétköznapi tapasztalatok: gáz kiterjed, ill. hőátadás...





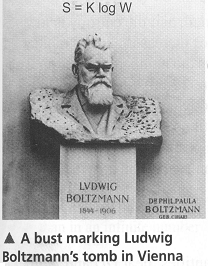
rendezetlenség mértéke: entrópia = S

2011/27

A továbbiakhoz hasznos fogalom:

*makro*−, ill. *mikroállapot*. Előbbit a rendszer egészére jellemző, mérhető „állapot­jelzők”, mint p, V, T, U (energia), stb. meghatározzák. Molekuláris szinten, egy adott makro­állapot rengeteg mikroállapot átlaga csak; ahogy a molekulák kaotikusan mozognak, változik egyedi helyük, energiájuk, stb. Gondoljunk egy gázra, a mikroállapot egy pillanatfénykép lenne.

Modell az entrópia statisztikus mechanikai definíciójához: kétatomos molekulák sokféle elrendeződése:

Az ábra 6 mikroállapotot mutat; az átforgatott molekulákat X-szel megjelöltük. Ha az átforgatásra a makroállapot nem érzékeny (molekulák közti kölcsönhatás elhanyagolható, stb., tehát energia s egyéb makro­tulajdonságok változat­lanok), N molekula esetén 2N módon valósulhat meg ugyan­azon makro­állapot.

W - *termodinamikai valószínűség*: adott makroállapot hány­féle mikroállapotban valósulhat meg.

Ezt felhasználva, a definíció (Boltzmann):

entrópia: *S = kB* ln*W*

kb − t ismerjük már: a Boltzmann-állandó; kapcsolata a gázállandóval: kb = R/Na

Standard moláris entrópiák: (hőtani mérésekből határozzák meg).

Néhány anyag standard moláris entrópiája. 25°C, *S* J/(mol\*K)–ben.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Anyag | S0 | Anyag | S0 | Anyag | S0 |
| Gázok |  | Folyadék |  | C(gyémánt) | 2,4 |
| NH3 | 192,5 | C6H6(benzol) | 173,3 | C (grafit) | 5,7 |
| Cl2 | 223 | CH3CH2OH | 160,7 | Na | 51 |
| CO2 | 213,7 | H2O | 69,0 | MgCO3 | 65,7 |
| He | 126,2 | Szilárd |  | MgO | 26,9 |
| H2 | 130,7 | CaCO3 | 92,9 | NaCl | 72,1 |
| N2 | 191,6 | CaO | 39,8 | Sn (fehér) | 51,6 |
| O2 | 205,1 | Cu | 33,2 | Sn(szürke) | 44,1 |

*figyelem:* elemeké sem zérus ...

Reakcióentrópia ΔSo = So(termékek)- So(reaktánsok)

b) Az entrópia fenomenologikus megközelítése

*Rudolf Clausius* német tudós, a termodinamika "atyja" 1850-1860 körül fenomenologikus elméletben vezette be először az entrópia fogalmát.

Ha egy rendszer a környezetével hőt cserél, az energia mellett célszerű definiálni egy új fogalmat, az *entrópiát*. Q hő­mennyiség felvételekor a rendszer entrópiaváltozása definíció szerint: ΔS = Q/T

Kapcsolat az a) és b) megközelítés között nem látszik. De kvalitatíve ennyit beláthatunk:

magasabb hőmérséklet ⇒ erősebb hőmozgás ⇒ nagyobb entrópia; s az effektus kisebb, ha már eleve magas a T.

c) A folyamatok iránya: a **teljes** entrópiaváltozást kell nézni!

Példa: 2Na(s) + Cl2(g) → 2NaCl(s)

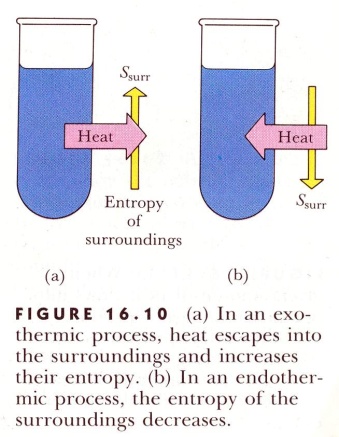
ΔS = 2\*72 - (2\*51 + 223) = − 181 J/K

Maga a reakcióentrópia negatív!? Pedig tudjuk, hogy a reakció nagyonis "spontán", robbanásszerűen megy végbe. A megoldás:

a környezet entrópiaváltozását is figyelembe kell venni!

ha a rendszer *Q = −ΔH* hőt adott le, ennyit vett át a környezet, tehát annak entrópiája *ΔSkörny = Q/T = −ΔH/T* képlet szerint nőtt. A teljes változás tehát (rendszer és a környezet együtt): *ΔStot = ΔSrendszer + ΔSkörny*

*entrópia (folyt.):*

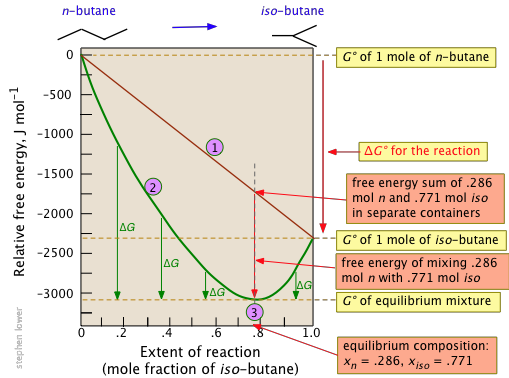


Tehát, a fenti NaCl-példánkban

ΔSkörny = − (−2\*413000) J / 298 K = 2772 J/K

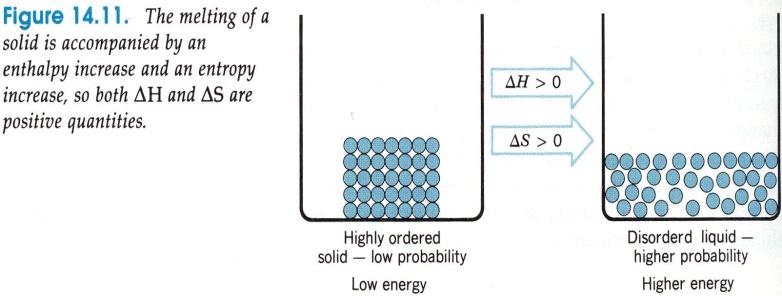
Σ(ΔS) = −181 + 2772 = 2591 J/K

Így már, a teljes változás bőven pozitív ....

Másik példa: NH4NO3 oldódása vízben:

Hold = 26.4 kJ/mol . Endoterm, az oldódás mégis spontán!? Magyarázat: oldódáskor az entrópia nő!

Szilárd anyag olvadása: hőt kell befektetni (környezet hűl), de ezt kompenzálja a rendszer entrópia-növekedése.



Fentieken nyugszik a **II. főtétel**: 2011/28

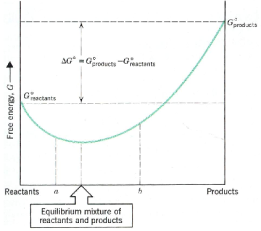
**Izolált rendszerben csak olyan változás lehetséges, melynek során az entrópia nő!**

Az izolált rendszer itt a vizsgált rendszer és a környezet együtt, vagyis elvben az egész univerzum. Az univerzum entrópiája állandóan nő. Ezt szokták *hőhalál*-ként emlegetni *…*

**A szabadentalpia**

Praktikus összevonásként bevezetjük a szabadentalpiát:

*G = H − TS*

*G* már formailag a rendszerre definiálható, változása negatív kell legyen. Spontán változás:

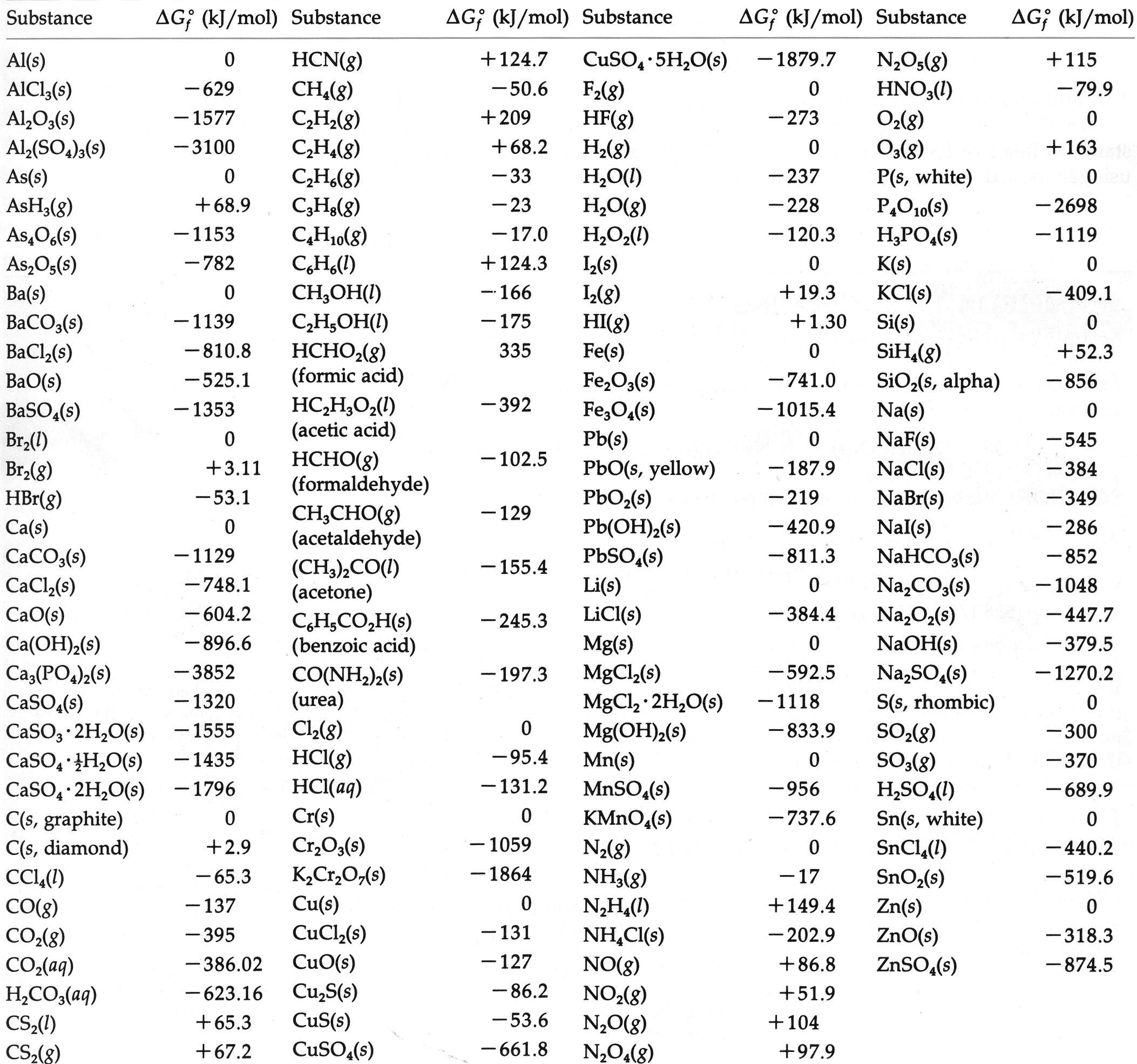
*ΔG* < 0

Egyensúlyban: a szabadenergiának MINIMUMA van. ⇒

Képződési szabadentalpiák táblázatokban, ld. alább. Elvileg nem független adatok, fenti *H* és *S* adatokból adódnak.

**\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_**

**Néhány anyag standard (p=1 atm ) képződési szabadentalpiája (250 C)**

****

**---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------**

**III.3. Egyensúlyok**

**III.3.1. A kémiai egyensúlyról általában**

Történetileg: empirikus törvény, Guldberg és Waage, 1867: tömeghatás törvénye.

Legyen egy általános reakció:

naA + nbB + .... ↔ nqQ + nrR + ....

Az *egyensúlyi* koncentrációkra:

*[Q]nq [R]nr ……/ [A]na [b]nb … = const = K*

**Egyensúlyi állandó** tehát:

a termékek „megfelelő hatványon” vett koncent­rációinak szorzata, osztva a reaktánsok megfelelő ....

A hatványok: a sztöchiometriai együtthatók..

Az egyensúly elméleti értelmezése

Kinetikai alapon: sebességek kiegyenlítődnek …

Elvibb: termodinamikai alapon, G-ből levezethető

(*G* változása általában: l. diagram fentebb , 28. lap):

*lnK = -ΔG0/(RT)* K dimenzió nélküli!

ΔG = G(termékek) − G(kiindulási anyagok) − “reaktánsok.

K az adott reakcióra jellemző, független a “bemérési” koncentrációktól − persze függ a hőmérséklettől, ld. alább.

[A levezetés vázlata (NEM követelmény):

Levezethető, hogy ideális gázra, *G* így függ a nyomástól:

*G(p2) = G(p1) + RT ln(p2/p1) T=const*

Referenciaállapot: p0 = 1 atm, T = 25oC

*A* anyagra tehát *GA(pA) = GA0 + RT ln(pA/p0)*

Legyen egy egyszerű gázreakció:

A + 2B ↔ AB2

Adott összetételnél (ezt a parciális nyomások mérik) egyensúly alakul ki:

GA *+ 2GB = GAB2*

Ha egyensúlyban a parciális nyomások pA, stb., :

*GA0 + RT ln(pA/p0) + 2{GB0 + RT ln(pB/p0 )} =*

*= GAB20 + RT ln(pAB2/p0)*

Jelöljük a reakcióra jellemző változást:

*GAB20 - (GA0 + 2 GB0) = ΔG0*

Tehát:

*lnK = -ΔG0/(RT)* , ill. *K = exp(-ΔG0/(RT*) *levezetés vége*]

Egy számpélda: 2 NO2 ↔ N2O4

adatok a 28. o. táblázatból. (Eredmény: K=10.8)

Egyensúly gázokban, K dimenziója

Fent K dimenzió nélküli, mert p/p0 - használtunk, ez a leghelyesebb. De gyakorta használják magukat a parciális nyomásokat, ekkor:

Kp = (pQ)nq (pR)nr (pS)ns …. / (pA)na (pB)nb (pc)nc …..

A dimenzió így [nyomás]Δn, ahol Δn a mólszám-változás.

Másrészt, a koncentrációkkal kifejezett Kc-t használják (sajnos):

pA V = nA RT, a konc. [A] = nA/V;

pA = [A]/RT; Kp = …..

Az átszámítás tehát: Kp = Kc(RT) Δn

Az egyensúly eltolása: a *Le Chatelier*-elv

*Ha egy egyensúlyban levő rendszert külső hatás megzavar, a rendszer e kényszerre reagálva a változást csökkenteni igyekszik.*

A gyakorlatban is fontos kérdés az egyensúlyi összetétel befolyásolása. Pl. az anyagmennyiséggel ("tömeghatás törvénye"). Tekintsük: H2(g) + I2(g) = 2 HI(g);

A jód a drága komponens, erre nézve szeretnénk növelni a *termelési hányadot* (rövidebb név: *hozam*): H2-t növeljük , az egyensúly jobbra tolódik el (pkülső itt közömbös! - mert nincs mólszámváltozás).

2011/29

Ha mólszámváltozás van, a külső nyomással is jelentősen lehet befolyásolni az egyensúlyi összetételt (maga K persze állandó!). Pl.: ammónia-szintézis … …

3H2 + N2 ↔ 2NH3

Kp = (pH2)3 (pN2)/ (pNH3)2

Ha a ülső nyomást növeljük, az egyensúly a mólszám csökkenésének irányába tolódik el − több ammónia.

A hőmérséklet szerepe: a fentiekban feltettük, hogy T állandó, ekkor K az adott reakcióra jellemző állandó érték. Természetes azonban, hogy az egyensúlyt befolyásolja a hőmérséklet, ilyenkor *K* maga változik. Kvalitatíve: ha *T* nő, az egyensúly az *endoterm* irányba tolódik el (*Le Chatelier*-elv). Kvantitatíve: ld. *lnK* képletét fentebb.

Megj.!: katalizátorok (l. később) K-t, vagyis az összetételt nem, csak a sebességet befolyásolják.

**III.3.2. Egyensúly vizes elektrolitoldatokban**

Alapok, a pH

Sav-bázis reakciók. Itt legalkalmasabb: a *Brönsted-Lowry* elmélet, protonátviteli reakciók ("protolízis").

Koncentráció helyett praktikus: pH (pOH)

Definíció: pH = -log[H+]..

Megj.: itt és az előadáson is, általában egyszerűen H+ -t írok a vízben valójában erősen hidratált protonra; ismeretes, hogy a realitást jobban leírja a H3O+ jelölés (**oxónium**-ion) −de ez sem pontos, hiszen több molekula kapcsolódik össze H-hídakkal. (Az angolszász irodalom gyakran *hydronium* elnevezést használ a H3O+-ra.) Magyarban hasznos szokás (volt?) a *hydroxonium* kifejezés.)

[Megjegyzések a témakörhöz, IUPAC-elnevezések. **Ónium**-ionok:

Olyan kationok, melyekben egy egymagvú "hidrid" (*hydride*) egy "hidron" (*hydron*)-nal kapcsolódott. A hidron a H+-ion neve; általánosabb, mint a proton, mert bármelyik izotópot jelentheti. A "mag" itt a nitrogén-, kalkogén- és halogéncsalád valamelyik tagja lehet. Az ónium-ion gyűjtőnév, mely szubsztituált származékokra is vonatkozik.

Az oxónium-ion a H3O+ és szubsztituált származékait (RH2O+) jelenti, tehát az ónium-ionok egy csoportja.

További példák:

NH4+, ammónium; H3S+ szulfónium; H2Cl+ klorónium, P(CH3)2H2+ .dimetil-foszfónium-ion, stb.]

A víz disszociációja (*autoionizáció, autoprotolízis)*

H2O + H2O ↔ H3O+ + OH-

A víz-ionszorzat:

Kv = [H3O+][OH-] 25oC-on 1.0x10-14;

Evidens: pH + pOH = 14

A disszociáció energiabefektetést igényel, endoterm folyamat. Tehát Kv a hőmérséklettel nő, pl.:testhőm.: Kv = 2.4x10-14

Gyenge elektrolitok

Savra, ált.: HA + H2O = Ka = …

Bázisra, ált.: B + H2O = Kb = …

*(ld. Számolási gyakorlat)*

*Figyelem,* konjugált párra (l. sav−bázis−elméletek):

Pl. (NH3 a bázis, NH4+ a sav)

NH3 + H2O = NH4+ + OH- Kb =

NH4+ + H2O = NH3 + H3O+  Ka =

Ka Kb = Kv

*Tipikus számolási feladat: Gyenge sav pH-ja:*

HA + H2O ↔ A- + H3O+

Az egyensúlyi koncentrációk: [H3O+] = [A-] = x; [HA] = c0-x.

Ka = x2/(c0-x) ≈ x2/c0

x = …

Megfontolásra (FG): a közelítő képletből megbecsülhetjük x-et (x = (c0Ka)1/2), s ha ez nem elég kicsi c0-hoz képest, csak akkor szükséges a másodfokú egyenlet megoldóképletével, pontosan számolni.

*Egyensúly vizes elektrolitoldatokban, folyt.*

Bázisra hasonlóan:

B + H2O ↔ BH+ + OH-

[BH+] = [OH-] = y; [B] = c0-y

*Kb* = y2/(c0-y) ≈ y2/c0

y = …

Fentiek megfogalmazhatók a *disszociációfok*kal:

Pl. savra, ha a bemért sav α törtrésze disszociál:

[H3O+]=[A-] = αc0; [HA] =(1-α)c0

*K* *= c0α2/(1-α)*

*α =* …

Néhány gyenge sav disszociációs (vagy: „savi”) állandója , ill. pKa értéke http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/acidity.htm

*Common Name Formula Acidity Constant pKa*

*perchloric acid HClO4 ca. 1010 ca. -10  
hydrogen chloride HCl ca. 107 ca. -7  
nitric acid HNO3 ca. 200 ca. -2  
hydronium ion H3O+ 55 -1.74  
chloric acid HClO3 10 -1.0  
iodic acid HIO3 0.18 0.75  
hydrogen fluoride HF 6.6 \* 10-4 3.2  
nitrous acid HNO2 5.0 \* 10-4 3.3  
cyanic acid HOCN 3.54 \* 10-4 3.45  
hypochlorous acid HOCl 2.95 \* 10-8 7.53  
hypobromous acid HOBr 2.3 \* 10-9 8.65  
hydrocyanic acid HCN 5.8 \* 10-10 9.25  
hypoiodous acid HOI 10-10 10*

Többértékű savak, pl.:

H2SO4 ↔ HSO4− + H+ K1 = 2x106.

HSO4− ↔ SO42− + H+ K2 = 2x10−2.

Bruttó reakcióra: az egyensúlyi állandó a két lépés állandójának szorzata:

H2SO4 ↔ SO42− + 2H+ *K = K1K2*

*Ionization Constants of Inorganic* ***Polyprotic*** *Acids*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *Common Name* | *Formula* | *Acidity Constant* | *pKa* |
| *sulfuric acid* | *H2SO4 HSO4-1* | *K1 = 2.4 \* 106  K2 = 1.0 \* 10-2* | *-6.62  1.99* |
| *chromic acid* | *H2CrO4  HCrO4-1* | *K1 = 3.55  K2 = 3.36 \* 10-7* | *-0.55 6.47* |
| *sulfurous acid* | *H2SO3  HSO3-1* | *K1 = 1.71 \* 10-2  K2 = 5.98 \* 10-8* | *1.77 7.22* |
| *phosphoric acid* | *H3PO4  H2PO4-1  HPO4-2* | *K1 = 7.1 \* 10-3  K2 = 6.2 \* 10-8  K3 = 4.6 \* 10-13* | *2.15 7.21 12.34* |
| *phosphorous acid* | *H3PO3  H2PO3-1* | *K1 = 1.6 \* 10-2  K2 = 6.3 \* 10-7* | *1.8 6.2* |
| *pyrophosphoric acid* | *H4P2O7  H3P2O7-1  H2P2O7-2  HP2O7-3* | *K1 = 3 \* 10-2  K2 = 4.4 \* 10-3  K3 = 2.5 \* 10-7  K4 = 5.6 \* 10-10* | *1.52 2.36 6.60 9.25* |
| *carbonic acid* | *H2CO3  HCO3-1* | *K1 = 4.35 \* 10-7  K2 = 4.69 \* 10-11* | *6.36 10.33* |
| *hydrogen sulfide* | *H2S  HS-1* | *K1 = 9 \* 10-8  K2 = ca.10-15* | *6.97 ca.15* |
| *boric acid* | *H3BO3  H2BO3-1  HBO3-2* | *K1 = 7.2 \* 10-10  K2 = 1.8 \* 10-13  K3 = 1.6 \* 10-14* | *9.14 12.7 13.8* |

Gyenge bázisok

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| ***Base*** | ***Conjugate Acid*** | ***Equilibrium Reaction*** | ***Kb*** |
| *Ammonia (NH3)* | *NH4+* | *NH3 + H2O ↔ NH4+ + OH-* | *1.8* x*10-5* |
| *Pyridine (C5H5N)* | *C5H5NH+* | *C5H5N + H2O ↔ C5H5NH+ + OH-* | *1.7* x*10-9* |
| *Hydroxylamine (H2NOH)* | *H3NOX+* | *H2NOH + H2O ↔ H3NOH+ + OH-* | *1.1* x*10-8* |
| *Methylamine (NH2CH3)* | *NH3CH3+* | *NH2CH3 + H2O ↔NH3CH3+ +OH-* | *4.4* x*10-4* |

2011/30

Tanulságos: a bázis erőssége jellemezhető úgy is, hogy a B bázishoz konjugált BH+ sav (*ónium*-sav) állandóját adják meg  
c*ommon method for evaluating the strength of bases is to report the acidities of the conjugate acids of the bases (these conjugate acids are often "onium" cations). The resulting pKa's are proportional to the base strength of the base.*

Vegyük észre: a kétféle táblázatbeli adatot (előző baloldali oszlop alja, ill. az alábbi táblázat) összeszorozva, pl. az ammóniára, adódik: KaKb = víz-ionszorzat

KaKb = 5.6x10-10x 1.8 x 10-5 = 1.0x10-14

*Ionization Constants of B-H+ Onium Acids*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *Common Name* | *Formula* | *Acidity Constant* | *pKa* |
| *carboxylic acids* | *R-CO2H* | *ca. 106* | *ca. -6* |
| *alcohols* | *R-CH2-OH* | *ca. 102* | *ca. -2* |
| *aniline* | *C6H5NH2* | *2.5 \* 10-5* | *4.6* |
| *pyridine* | *C5H5N* | *6.3 \* 10-6* | *5.2* |
| *hydroxyl amine* | *HONH2* | *1.3 \* 10-6* | *5.9* |
| *ammonia* | *NH3* | *5.62 \* 10-10* | *9.25* |
| *ethyl amine* | *C2H5NH2* | *2.0 \* 10-11* | *10.7* |
| *piperidine* | *(CH2)5NH* | *10-11* | *11.0* |

Hidrolízis**:** pl. nátrium-acetát (NaAc) vízben.

Egyszerűen az Ac− mint bázis egyensúlyát kell tekinteni, s ennek Kb-je a KaKb = Kv-ből ismert

Ac− + H2O = HAc + OH−

c0-x x x

Kv/Ka = Kb = x2/(c0-x)

Pufferoldatok**.** Gyenge sav + ennek erős bázissal képzett sója, ill. gyenge bázis + erős savval alkotott sója.

Szerepük: stabil pH. Pl. biológiában fontos szerep …

*Pufferkapacitás:* mennyi erős sav (ill. bázis) okoz 1 pH változást….

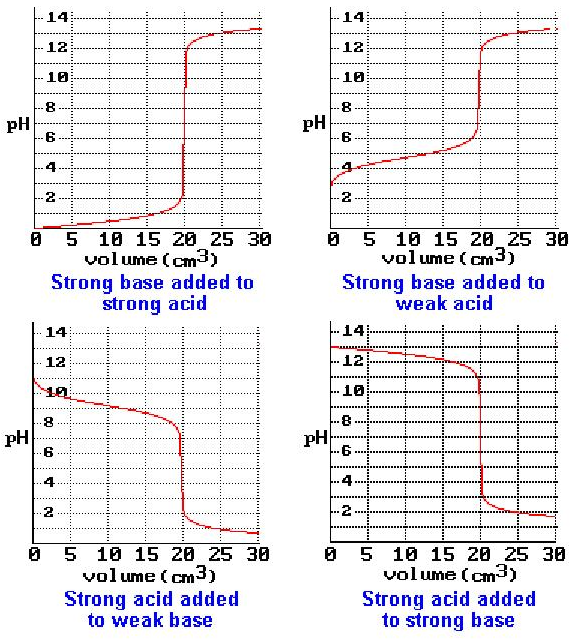
Számolások elve. Alapvető számítás: NaAc + HAc

Az egyensúly tulajdonképp csak az ecetsav disszociációja, melyet persze visszaszorít a bevitt só (Ac− )

HAc = H+ + Ac− **csav (-x) x csó (+x)**

[H+] = x = Ka csav/ csó

A titrálásoknál figyelembe kell venni, ha gyenge elektrolit van jelen! A titrálás folyamán előbb *puffer* van jelen, majd az ekvi­valenciapontban tisztán só. Utóbbi *hidrolíziséből* számol­ható az ekvivalenciapont pH-ja!



**III.3.3. Heterogén egyensúlyok**

Ha az egyensúlyban egynél több fázis van jelen *heterogén egyensúly*ról beszélünk. (*Fázis*: ld. 22. lap)

Legyegyszerűbb esetek:

Fázisegyensúly: H2O(l) ↔ H2O(g)   
Oldódás: I2(s) ↔ I2(aq) Mi legyen *K*?

Ilyenkor a tiszta folyadék, ill. a szilárd fázis 'kon­centrációja' (precízebben: *aktivitása*) konstants, s azt 1-nek vesszük. Így az egyensúlyi állandó:

K1 = p(H2O) ⎯ a víz tenziója az adott hőmérsékleten;

K2 = c(I2) ⎯ a jód koncentrációja a telített oldatban.

Összetettebb esetekben is az egy fázisban levő komponensekkel jellemezhető az egyensúly.

Folyadék−gáz (gőz) −egyensúly:

2H2O(l) ↔ 2H2(g) + O2(g)

Kp = p(H2)2p(O2)

Szilárd−gáz−egyensúly:

CaCO3 (s) ↔ CaO(s) + CO2(g) K = p(CO2)  
NH4Cl(s) ↔ NH3(g) + HCl(g) K = p(NH3) p(HCl)

Szilárd−folyadék(oldat) −egyensúly

Az **oldhatósági** **szorzat**

Ha az oldott anyag CnAm összetételű só,

C - kation, A - anion, akkor

L = [C]n[A]m;

pl. [Ag+][Cl-], [Fe3+][OH-]3 ; [Ag+]2[CrO42-]

Rosszul oldódó sók oldhatósági szorzatai

Solubility Products of Slightly Soluble Salts

**Compound** **Ksp** **Compound** **Ksp** **Compound** **Ksp**

AgBr 5.35 10-13 BaF2 1.84 10-7 KclO4 1.05 10-2

Ag2CO3 8.45 10-12 BaSO4 1.08 10-10 MgCO3 6.82 10-6

AgCl 1.76 10-10 CaCO3 4.96 10-9 MgF2 7.42 10-11

Ag2CrO4 1.12 10-12 CaF2 1.46 10-10 MgNH4PO4 2. 10-13\*

AgCN 5.97 10-17 CaSO4 7.10 10-5 Mg(OH)2 5.61 10-11

AgI 1.18 10-16 CdS 1.40 10-29 MnS 4.65 10-14

Ag3PO4 8.88 10-17 Ca(OH)2 4.68 10-6 NiS 1.07 10-21

Ag2SO4 1.20 10-5 CuC2O4 4.43 10-10 PbCl2 1.78 10-5

Ag2S 6.69 10-50 CuS 1.27 10-36 PbS 9.05 10-29

AgCNS 1.03 10-12 Fe(OH)3 2.79 10-39 PbSO4 1.82 10-8

Al(OH)3 2. 10-32\* Hg2Br2 6.42 10-23 SnS 3.25 10-28

BaCO3 2.58 10-9 Hg2Cl2 6.24 10-13 Zn(OH)2 4.13 10-17

BaCrO4 1.17 10-10 HgS 1.55 10-52 ZnS 2.93 10-25

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Egyszerű számolási példák:

Ezüst-kromát *oldhatósága* vízben, mol/L-ben:

Ag2CrO4(s) ↔ 2Ag+(aq) + CrO42-(aq)

L = [Ag+]2[CrO42-]

[CrO42-] = x, [Ag+] = 2x,

1.12 10-12 = (2x)2x = 4x3

x = 0.65 10-4

*Közös−ion−effektus:*

Adjunk a fenti telített oldathoz 1 L-re számítva 0.1 mol Ag-nitrátot. (Utóbbi jól oldódik.) Ekkor:

[CrO42-] = y, [Ag+] = 0.1 + 2y ,

mivel y (és 2y is) sokkal kisebb 0.1-nél:

1.12 10-12 = (0.1+2y)2y ≈ (0.1)2y

y = 1.12 10-10.

Látjuk: a közös ion jelenlétében az oldódás sok nagyságrenddel visszaszorult.

2011/31

**III.3.4. Egyensúly koordinációs komplexekben.**

A ligandum(ok)leszakadása is egyensúlyra vezet, melyet a disszociációs állandóval, ill. sokszorstabilitási állandóval írunk le (ezek egymás reciprokai).

Ha csak egy ligandum van*: M + L ↔ ML*

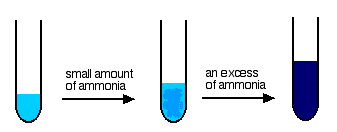
*K = [ML]/([M][L])*

A következő táblázatban K logaritmusa van megadva

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | ***Ba*** | ***Ca*** | ***Co(II)*** | ***Cu*** | ***Fe(II)*** | ***Fe(III)*** | ***Mg*** | ***Mn*** | ***Ni*** | ***Sr*** | ***Zn*** |
| Acetic acid | 0.39 | 0.53 | 2.24 |  |  |  | 0.51 |  | 0.74 | 0.43 | 1.03 |
| Citric acid | 2.3 | 3.5 | 4.4 | 6.1 | 3.2 | 11.85 | 2.8 | 3.2É | 4.8 | 2.8 | 4.5 |
| **EDTA** | **7.78** | **10.70** | **16.21** | **18.8** | **14.3** | **25.7** | **8.69** | **13.56** | **18.56** | **8.63** | **16.5** |
| Glycine | 0.77 | 1.43 | 5.23 | 8.22 | 4.3 | 10.0 | 3.45 | 3.2 | 6.1 | 0.91 | 5.16 |
| Lactic acid | 0.55 | 1.07 | 1.89 | 3.02 |  | 6.4 | 0.93 | 1.19 | 2.21 | 0.70 | 1.86 |
| Maleic acid | 2.26 | 2.43 |  | 3.90 |  |  |  | 1.68 | 2.0 | 1.1 | 2.0 |
| Salicylic acid |  |  | 6.72 | 10.60 | 6.55 | 16.35 | 4.7 | 2.7 | 6.95 |  | 6.85 |

Több ligandum esetén: *M + nL ↔ MLn; K = [ML]/([M][L]n)*

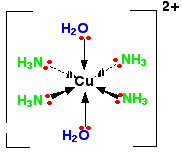
Pl. Cu-ammónia komplex:



réz-szulfát + ammónia + ammónia felesleg

Cu2+(aq) + 4NH3(aq) ↔ {Cu(NH3)4}2+

*K* = [{Cu(NH3)4}2+]/([Cu2+][NH3]4 *K* = 1.2x1013



Valójában ez egy *többlépcsős* egyensúly

**ion Kn mol-1 dm3 log Kn**

[Cu(NH3)(H2O)5]2+ K1 1.78 x 104 4.25

[Cu(NH3)2(H2O)4]2+ K2 4.07 x 103 3.61

[Cu(NH3)3(H2O)3]2+ K3 9.55 x 102 2.98

[Cu(NH3)4(H2O)2]2+ K4 1.74 x 102 2.24

Ellenőrizzük, hogy K1K2K3K4 = K

Megj.: A fentiek a koordinált vizet is feltüntették, ez nem kötelező, a

számolást nem befolyásolja.

Gyakorlatban fontos kérdés, fentiek kombinációja:

Oldhatóság komplexképző jelenlétében:

Pl.: mekkora az AgCl oldhatósága 1.0 M NH3-ban (T=25oC)?

Egyidejűleg két egyensúly :

AgCl(s) ↔ Ag+(aq) + Cl−(aq)

*L* = [Ag+][Cl−] = 1.7 x10−10

Ag+(aq) + 2NH3(aq) ↔ Ag(NH3)2+(aq)

*K* = [Ag(NH3)2+]/([Ag+][NH3]2) = 1.7x107 .

A két egyenletet egyesítve:

*LK* = [Ag(NH3)2+][Cl-]/[NH3]2 .

Legyen [Ag(NH3)2+] = [Cl−] = x; [NH3] = 1.0 − 2x;

x = ... 0.049 M.