

## Termodinamikai egyensúly reaktív rendszerekben

- I. Az egyensúly fogalma és feltétele kémiai rendszerekben
- II. Az egyensúlyi állandó fogalma
- III. A reakció-szabaddentalpia fogalma, exergonikus és endergonikus folyamatok
- IV. Standard reakció-szabaddentalpia és kapcsolata a standard kémiai potenciálokkal
- V. Az egyensúly formális és termodinamikai leírásának összekapcsolása
- VI. Az egyensúlyi állandó más kifejezései:  $K_p$ ,  $K_x$ ,  $K_a$
- VII. Az egyensúlyi állandó meghatározása termodinamikai adatokból

## I. Az egyensúly fogalma és feltétele kémiai rendszerekben

- ☞ A termodinamika alkalmazása kémiai változásokra (az ún. reaktív rendszerekre)
- ☞ Három kérdés merül fel:
  - a változás iránya: miből mi lesz?
  - a változás mértéke: meddig megy a változás, hol van az egyensúly?
  - a változás hogyanja – időben és térben. Válasz: reakciókinetika és a reakciómechanizmusok.

2

## I. Az egyensúly fogalma és feltétele kémiai rendszerekben

- ☞ Az „irány”: az adott körülmények ( $T, p, x_i$ ) között a spontán, *önként végbemenő* folyamatot jelenti (az ellenkező irány más feltételekkel *kikényszeríthető*). A kémikus szemszögéből: Milyen vegyület(ek)ből milyen vegyület(ek) lesz(nek)?
- ☞ A mértékhez hasznos, fontos a **reakciókoordináta**.
- ☞ Két értelmezésben (két szinten) használjuk:
  - **makroszkópikus**:  $0 < \zeta < 1$
  - **molekuláris**: a reaktáns molekulák → termék molekulák átalakulási folyamat (azaz a reakció) elemi történéseiben az időbeli és térbeli előrehaladás közös koordinátája (az aktivált komplex „története”).

3

## I. Az egyensúly fogalma és feltétele kémiai rendszerekben

- $\zeta = 0$  a reakció kezdetén, amikor csak reaktánsok vannak jelen, és
- $\zeta = 1$  az értéke, ha a reakció teljesen lejátszódott, azaz csak termékek vannak jelen.
- Leképezhető az egyes reakciópartnerek változására is: a reakcióban résztvevő különböző  $n_j$  anyagmennyiség és  $\nu_j$  sztöchiometriai számának hányadosa, így a különböző sztöchiometriai számok „közös nevezője”.
- Hasonló fogalom a konverziófok:
  - $0 < \text{konverziófok} < 1$

4

## III. Az egyensúlyi állandó fogalma

- ☞ Sok-sok rendszerben az egyensúlyi koncentrációk mérése alapján megállapították (Guldberg és Waage, 1863):

- ☞ A reakció sztöchiometriája:  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$K = \frac{[C]_{\text{egyensúlyi}}^c [D]_{\text{egyensúlyi}}^d}{[A]_{\text{egyensúlyi}}^a [B]_{\text{egyensúlyi}}^b} \quad K = \frac{[C]_e^c [D]_e^d}{[A]_e^a [B]_e^b} \quad (\text{általánosan})$$

- ☞ Látható:

- ha  $K$  értéke nagy, az egyensúly a termékek oldalán van, azaz a konverzió nagy, vagyis  $\zeta$  közel 1,
- ha  $K$  kicsi, az egyensúly a reaktánsok oldalán van, kicsi a konverzió,  $\zeta$  csak alig nagyobb 0-nál.

5

## III. Az egyensúlyi állandó fogalma

- ☞ Később ez az egyszerű tapasztalati törvény
  - általánosan érvényes termodinamikai hátteret kapott,
  - egzakt kapcsolatba került a reakció termodinamikai adataival,
  - a reális rendszerekben „szokásosan” tapasztalt eltéréseket az aktivitás fogalmával kezelni lehetett,
  - a reakció galvánelemben történő megvalósítása-kor a  $K$  ugyancsak egzakt összefüggést mutat a cellapotenciállal.

6

### III. A reakció-szabadentalpia fogalma

☞ Egyszerű példareakció:  $A \rightleftharpoons B$  (pl. izomerizáció)

- Az A anyagmennyiségének változása:  $dn_A = -d\xi$
- a B anyagmennyiségének a változása:  $dn_B = +d\xi$
- G változása az egész rendszerben:  
 $dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi = (\mu_B - \mu_A) d\xi$
- Ezt átrendezve kapjuk a  $\Delta_r G$  reakció-szabadentalpiát:

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

- Ez szabja meg a reakció előrehaladását.

7

### III. A reakció-szabadentalpia fogalma

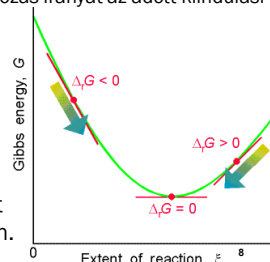
☞ A termodinamika megállapítása (egységes tapasztalat):

- spontán változásokban a G csökken ( $p, T$  konstans), azaz a G csökkenése jelzi a spontán változás irányát az adott kiindulási (kezdeti) összetételhez képest.

☞ Kiindulhatunk:

- csak reaktánsokból
- csak termékekből
- vagy köztes helyzetből.

☞ A  $\Delta_r G$  „értelmezése”: a fenti görbe meredeksége egy adott (aktuális összetételű) pontban.



### IV. A standard reakció-szabadentalpia kapcsolata a standard kémiai potenciállal

☞  $\Delta_r G$ : reakció-szabadentalpia

- $G = f(\xi)$  meredeksége a reakcióelegy adott összetételénél.
- A G változás nagysága, ha 1 mol reaktánsból 1 mol termék képződik az aktuális összetételénél (nagy rendszerben). Az aktuális kémiai potenciálok különbsége:

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

☞  $\Delta_r G^\ominus$ : standard reakció-szabadentalpia

- A G változás értéke, ha 1 mol **standard állapotú** reaktánsból 1 mol **standard állapotú** termék képződik. A **standard** kémiai potenciálok különbsége:

$$\Delta_r G^\ominus = \mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus = \Delta_r G^\ominus(B) - \Delta_r G^\ominus(A)$$

9

### V. Az egyensúly formális és termodinamikai leírásának összekapcsolása

☞ Egy egyszerű példa:  $A(g) \rightleftharpoons B(g)$  egyensúlyi **gázreakció**.

☞ A **formális** leírás:  $K_p = \frac{p_B, \text{ egyensúlyi}}{p_A, \text{ egyensúlyi}}$

☞ A **termodinamikai** leírás:

- $\Delta_r G = \mu_B - \mu_A$   
 $= \left(\mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus}\right) - \left(\mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus}\right)$   
 $= \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p_A}$
- $\Delta_r G^\ominus = \mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus$  (a standard kémiai potenciálok különbsége)
- Legyen  $p_B/p_A = Q_p$  az (aktuális) reakcióhányados, így

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q_p$$

10

### V. Az egyensúly formális és termodinamikai leírásának összekapcsolása

☞ A  $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q_p$  egyenlet **egyensúlyban**:

- $\Delta_r G = 0$  és a  $Q_p$  értéke maga a  $K_p$  egyensúlyi állandó:

$$Q_p, \text{ egyensúlyi}} = K_p = \frac{p_B, \text{ egyensúlyi}}{p_A, \text{ egyensúlyi}}$$

- Végeredmény:  $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K_p$
- Az ellentétes előjel fontos!
  - negatív  $\Delta_r G^\ominus \rightarrow 1$ -nél nagyobb  $K$  (termék-túlsúly)
  - pozitív  $\Delta_r G^\ominus \rightarrow 1$ -nél kisebb  $K$  (reaktáns-túlsúly)

11

### V. Az egyensúly formális és termodinamikai leírásának összekapcsolása

Egy reakció **általános** tárgyalása:

☞ A reakció:  $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D$

☞  $d\xi$  előrehaladásakor:  $dn_A = \nu_A d\xi \dots dn_C = \nu_C d\xi$   
 általánosan:  $dn_j = \nu_j d\xi$

☞ A G változása:  $dG = \left(\sum_j \nu_j \mu_j\right) d\xi$

☞ A reakció-szabadentalpia a  $G = f(\xi)$  meredeksége:

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

☞ Mivel  $\mu_j = \mu_j^\ominus + RT \ln a_j$ , ahol  $a_j = f_j/p^\ominus$ , így

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q, \text{ ahol } \Delta_r G^\ominus = \sum_j \nu_j \mu_j^\ominus$$

12

## V. Az egyensúly formális és termodinamikai leírásának összekapcsolása

- ☞ A Q egyensúlyi reakcióhányados:  $Q = \frac{a_C^{v_C} a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}} = \prod_J a_J^{v_J}$
- Egyensúlyban  $\Delta_r G = 0$ , ekkor  $K = Q_{\text{egyensúlyi}} = \left( \frac{a_C^{v_C} a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}} \right)_{\text{egyensúlyi}}$
- $$= \prod_J (a_J^{v_J})_s$$
- Ezekből a „végeredmény” ismét:  $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$
  - Ez a K (bármely fázisban) – az **aktivitásokkal** kifejezett – termodinamikai egyensúlyi állandó:
- $$K = \prod_J a_J^{v_J}$$

13

## VI. Az egyensúlyi állandó más kifejezései

- ☞ Gázfázisban (fugacitással, ill nyomással):  $K = \prod_J \left( \frac{f_J}{p^\ominus} \right)^{v_J}$
- Tökéletes gáznál:  $K_p = \prod_J \left( \frac{p_J}{p^\ominus} \right)^{v_J}$
- ☞ Molalításokkal (vagy móltörttekkel) kifejezve:
- $$K = \left( \frac{a_C a_D}{a_A a_B} \right)^v = \left( \frac{\gamma_C \gamma_D}{\gamma_A \gamma_B} \right)^v \times \left( \frac{m_C m_D}{m_A m_B} \right)^v = K_\gamma K_m$$

14

## VI. Az egyensúlyi állandó más kifejezései

Egy sajátos kifejezés- és számításmód:

- ☞ disszociációfokkal:  $0 < \alpha < 1$
- ☞  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$
- ☞ Egyensúlyban  $[H^+]_e = [A^-]_e = \alpha c$  és  $[HA]_e = (1-\alpha)c$ , így:
- $$K_d = \frac{[H^+]_e [A^-]_e}{[HA]_e} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$$

15

## VI. Az egyensúlyi állandó más kifejezései

A reakcióegyenlet és K kapcsolata:

- ☞ Egyértelmű sztöchiometria és pontosan definiált standard állapotok kelleneek.

Reakció	Egyensúlyi állandó	$\Delta_r G^\ominus$ (kJ/mol)
$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] [H_2]^3}$	$6,8 \times 10^5$ -33,2
$0,5N_2 + 1,5H_2 \rightleftharpoons NH_3$	$K' = \frac{[NH_3]}{[N_2]^{1/2} [H_2]^{3/2}}$	$8,2 \times 10^2$ -16,6
$NH_3 \rightleftharpoons 0,5N_2 + 1,5H_2$	$K'' = \frac{[N_2]^{1/2} [H_2]^{3/2}}{[NH_3]}$	$1,2 \times 10^{-3}$ +16,6
$2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3N_2$	$K = \frac{[N_2] [H_2]^3}{[NH_3]^2}$	$1,5 \times 10^{-6}$ +33,2

16

## VIII. Az egyensúlyi állandó meghatározása

- ☞ Egyensúlyi koncentrációk kísérletes mérésével
- az egyensúly megzavarása nélkül:
    - a reakcióelegy befagyasztásával,
    - koncentrációval arányos mennyiségek mérése, pl. fotometria, elektródpotenciál, nyomás stb.
- ☞ Galvánelem cellapotenciáljának mérésével
- ☞ Termodinamikai adatokból
- ☞ Statisztikus mechanikai számításokkal
- spektroszkópiai adatokból.

17

## VIII. Az egyensúlyi állandó meghatározása

K és/vagy  $\Delta_r G^\ominus$  és/vagy  $E^\ominus$  (át)számításai:

- ☞ termodinamikai adatokból ( $\Delta_r H^\ominus$  és  $\Delta_r S^\ominus$ ):
- $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$  (standard reakcióentalpia és reakcióentrópiából)
  - $\Delta_r G^\ominus = \sum_J v_J \Delta_f G^\ominus(J)$  (standard képződési szabadentalpiákból)
  - a K egyensúlyi állandó kapcsolata ezekkel:  $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$
- ☞ elektrokémiai mérésekből:  $\Delta_r G^\ominus = -zFE^\ominus$

18

## VIII. Az egyensúlyi állandó meghatározása

Mitől függ  $\Delta G^\circ$  értéke?

$\Delta G^\circ$	=	$\Delta H^\circ$	-	$T\Delta S^\circ$	
-		-		+	spontán
+ vagy -		-		-	T-től függ
+ vagy -		+		+	T-től függ
+		+		-	nem spontán

- ☞  $\Delta H^\circ$ : a kötésviszonyok változását tükrözi
- ☞  $\Delta S^\circ$ : a rendezettség változását tükrözi ( $T$  növelése fontos!)
- ☞ A reakciók csatolása lehetséges, ezért egy exergonikus reakció „hajthat” egy endergonikus (pl. az ATP hidrolízise „hajtja” a proteinek bioszintézisét).

## Összegzés:

- ☞ A folyamatok spontán iránya:
  - o a  $G$  csökken,
  - o a  $\mu_i$  kémiai potenciálok kiegyenlítődnék,
    - egyes  $\mu_i$ -k csökkennek, mások nőnek!
    - ha  $\mu_A > \mu_B$ , akkor az  $A \rightarrow B$  irányba megy a reakció, és viszont.
  - o az egyensúly felé halad a rendszer (változás van).
- ☞ A változás (reakció) mértéke (az egyensúly helyzete):
  - o A  $G$  minimuma: azaz, ahol a  $G = f(\xi)$  függvény meredeksége 0:  $(\partial G / \partial \xi)_{p,T} = 0$
  - o ahol a  $\mu_j$  kémiai potenciálok azonosak:  $\mu_A = \mu_B$
  - o egyensúlyban nincs makroszkópikus változás.

20

$\Delta G^\circ$

## Összegzés:

- ☞ Általános tapasztalat: spontán módon csak az egyik irányba (a „termékek” felé) mennek végbe a reakciók, fordított irányba (a „reaktánsok” felé) nem.
- ☞ **Termokémia** (XIX. sz.) **Berthelot–Thomson szabály**: a reakciók az **exoterm**, azaz az entalpia csökkenéssel járó ( $\Delta_r H < 0$ ) irányba mennek végbe spontán, az endoterm irányba nem. (Ez igen gyakran jó, de nem egzakt mérce.)
- ☞ **Termodinamika**: az **exergonikus** – szabadentalpia-csökkenéssel járó ( $\Delta_r G < 0$ ) reakciók mennek önmaguktól végbe (ez a spontán irány). **Egzakt!**
- ☞ Termodinamikai reakciócsoportosítás:
  - o  $\Delta_r G < 0$ : **exergonikus**;
  - o  $\Delta_r G > 0$ : **endergonikus**.

21

## Összegzés:

- ☞ Három megjegyzés:
  - o A rendszer (a reakció) mindig csak az egyensúlyi állapotig megy, azon soha nem lendül túl (nem inga!). [A kémiai oszcilláció az egyensúlytól távol, és nem az egyensúly körül játszódik.]
  - o A formális termodinamika szerint az egyensúlyban már nincs változás, azaz makroszkópikus változásokat nem találunk, ilyenek nem detektálhatók.
  - o A valóságban az egyensúly dinamikus egyensúly, abban az oda-vissza folyamatok molekuláris szinten folyamatosan lejátszódnak. Ez kísérletesen, pl. izotópos nyomjelzéssel, egzaktul kimutatható!

22

## A körülmények változásának hatása a kémiai egyensúlyra

- I. Az egyensúly dinamikus jellege. A legkisebb kényszer elve (Le Chatelier-elv).
- II. A nyomásváltozás hatása az egyensúlyi állandóra és az egyensúlyi összetételre.
- III. A hőmérsékletváltozás hatása az egyensúlyi állandóra (van't Hoff-egyenlet) és az összetételre.
- IV. A reaktánsok és termékek hozzáadásának és elvonásának hatása az egyensúlyra.
- V. Gyakorlati alkalmazások.
- VI. Egyensúlyok biológiai rendszerekben.

## II. Az egyensúly dinamikus jellege. A legkisebb kényszer elve.

- ☞ Három „körülmeny” hatását ( $p, T, x_j$ ) vizsgáljuk:
  - o a  $K$  egyensúlyi állandó értékére és
  - o az egyensúly helyzetére (egyensúlyi összetételre).
- ☞ A három hatás összegzése:
  - a) A  $p$  nyomás: nem befolyásolja  $K$  értékét,  $(\partial K / \partial p)_T = 0$ , de módosíthatja az egyensúly helyzetét (ha  $\nu_j \neq 0$ ).
  - b) A  $T$  hőmérséklet: mindkettőt módosítja!
  - c) Anyagelvonás/hozzáadás: csak az egyensúly helyzetét változtatják meg,  $K$  értékét nem.

24

## I. Az egyensúly dinamikus jellege. A legkisebb kényszer elve.

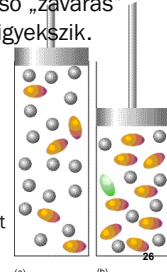
Általános tapasztalat:

- ☞ Az egyensúly mindkét (reaktáns és termék) oldalról elérhető.
- ☞  $p$ ,  $T$  és  $x_j$  változtatásával az egyensúlyban lévő rendszer mindkét irányba elmozdítható, és ugyanabba a helyzetbe visszahozható.
- ☞ A makroszkópiusan nyugalmi egyensúlyban molekuláris dimenzióban az oda- és visszafolyamat állandóan lejátszódik. Ennek a sebessége is mérhető (lásd később a reakciókinetikában).

25

## I. Az egyensúly dinamikus jellege. A legkisebb kényszer elve.

- ☞ **Le Chatelier-elv (a legkisebb kényszer elve):** a rendszer válasza a külső hatásokra.
- ☞ Az egyensúlyban lévő rendszer a külső „zavarás” hatásait csökkenteni, minimalizálni igyekszik.
  - A (külső) nyomás növelésére az egyensúly a belső nyomást csökkentő irányba (mólszámcsökkenés felé) mozdul el.
  - A (külső) hőmérséklet emelésére a hőmérsékletet csökkentő (endoterm) irányba mozdul el a reakció.
  - Hozzáadott reakciópartner hatására az azt csökkentő irányba mozdul el a reakció.



## III. A nyomásváltozás hatása az egyensúlyi állandóra és az egyensúlyi összetételre

- ☞ **Gázreakciókban** a  $K$  egyensúlyi állandó nem függ a  $p$  nyomástól, mert a  $\Delta_r G^\ominus$  maga nem függ a nyomástól (standard nyomásra definiáltuk):  $(\partial K / \partial p)_T = 0$
- ☞ Az egyensúly helyzetét viszont megváltoztatja a nyomás: a **Le Chatelier-elv**nek megfelelő irányba eltolja - ha a gázreakció térfogatváltozással jár ...

## III. A nyomásváltozás hatása az egyensúlyi állandóra és az egyensúlyi összetételre

- ☞ **Gázreakcióknál** a rendszer a nyomás növelésére a mólszámcsökkenés irányába mozdul el a **Le-Chatelier-elv** szerint.
  - Reakciónk:  $A \rightleftharpoons 2B$
  - Kezdetben  $n_A = n$ ,  $n_B = 0$
  - Egyensúlyban  $\alpha$  konverzióval:  $n_A = (1-\alpha)n$ ,  $n_B = 2\alpha n$ .
- ☞ Az egyensúlyi móltörtök és  $K$  kapcsolata:
 
$$x_A = \frac{(1-\alpha)n}{(1-\alpha)n + 2\alpha n} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \quad \text{és} \quad x_B = \frac{2\alpha}{1+\alpha}$$
- ☞ Ebből:  $K = \frac{p_B^2}{p_A} = \frac{x_B^2 p^2}{x_A p} = \frac{4\alpha^2 p}{1-\alpha^2}$  és  $\alpha = \frac{1}{(1+4p/K)^{1/2}}$
- ☞ azaz  $K$  nem, de  $\alpha$  függ a nyomástól!

28

## III. A nyomásváltozás hatása az egyensúlyi állandóra és az egyensúlyi összetételre

A  $p$  hatás általánosabban:

- ☞ Korábban azt láttuk, hogy  $K_p = \prod_j \left( \frac{p_j}{p^\ominus} \right)^{\nu_j}$
- ☞ és  $p_j = x_j p$ ,
- ☞ ezért:  $K_p = \prod_j \left( \frac{x_j p}{p^\ominus} \right)^{\nu_j} = \prod_j x_j^{\nu_j} \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)^{\sum \nu_j} = K_x \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)^{\sum \nu_j}$

☞ Mivel  $K_p$  független a  $p$ -től, ezért  $K_x$  és  $\nu$  fordított viszonyban vannak:

- ha  $\nu > 0$ , akkor  $p$  növelésére  $K_x$  csökken, azaz több reaktáns képződik,
- $\nu = 0$  esetben  $K_x = K_p$ , azaz az egyensúlyi összetétel független a nyomástól.

29

## III. A hőmérsékletváltozás hatása az egyensúlyra és az egyensúlyi helyzetére

- ☞ Kvalitatíven (Le Chatelier-elv):  $T$  növelésével a reakció endoterm irányba tolódik el (és viszont).
  - Endoterm reakciók:  $T \uparrow \rightarrow$  több termék
  - Exoterm reakciók:  $T \uparrow \rightarrow$  több reaktáns
- ☞ A  $T$  hatása az egyensúlyra:
  - $K$  értéke változik és
  - ezzel az egyensúlyi összetétel is változik.
- ☞ A kvantitatív összefüggés: a **van't Hoff-egyenlet**.

30

### III. A hőmérsékletváltozás hatása az egyensúlyra és az egyensúly helyzetére

☞ A van't Hoff-egyenlet levezetése:

- o láttuk:  $\ln K = \frac{-\Delta G^\ominus}{RT}$
- o T szerinti deriválással (teljes differenciál) és a Gibbs-Helmholtz-egyenlet alkalmazásával:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d \left( \frac{\Delta G^\ominus}{T} \right)}{dT} = -\frac{1}{R} \left( \frac{-\Delta H^\ominus}{T^2} \right) = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2}$$

☞ Az endoterm/exoterm jelleg hatása világosabban látszik egy másik fajta felírásnál:  $\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\ominus}{R}$

☞ A van't Hoff egyenlet analóg a Clausius-Clapeyron-egyenlettel: mindkettő egyensúlyt ír le!

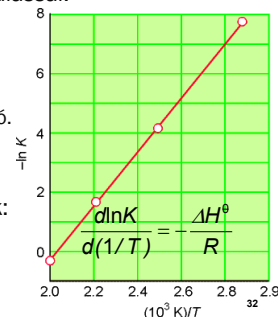
31

### III. A hőmérsékletváltozás hatása az egyensúlyra és az egyensúly helyzetére

☞  $\Delta H^\ominus$  meghatározása integrálással:

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

- o Feltétel:  $\Delta H^\ominus$  az adott  $T_2 - T_1$  tartományban (közel) állandó.
- ☞ Rendszerint 2-nél több különböző T-n mérjük meg a K értékeket és ábrázoljuk:
- o Ábra: + vagy - meredekség; ebből  $\Delta H^\ominus$  meghatározható!



### IV. Anyagelvonás/hozzáadás hatása az egyensúlyra

- ☞ A reaktánsok x, koncentrációjának változtatása csak az egyensúly helyzetét módosítja, de K értékét nem.
- ☞ A **Le Chatelier-elv** (mivel itt a K állandó marad):
  - o további reaktáns hozzáadására több termék keletkezik és viszont,
  - o termék elvonás hatására még több reaktáns alakul át (további termék keletkezik), és viszont.

33

### V. Gyakorlati alkalmazások

- ☞ Az egyensúlyt a kívánt irányba elmozdíthatjuk:
  - o a T és a p értelemszerű változtatásával;
  - o újabb reaktáns-mennyiség hozzáadásával,
  - o termék elvonással pl. gázelvezetés, csapadék leválasztás, termék extrakciója stb.,
  - o a termék komplexbe vitelével, megfelelő L komplexképző fölöslegével: ez a „maszkírozás”.
- ☞ Fontos megjegyzés: **A katalizátor nem módosítja az egyensúly helyzetét, csak meggyorsítja az elérését.**

34

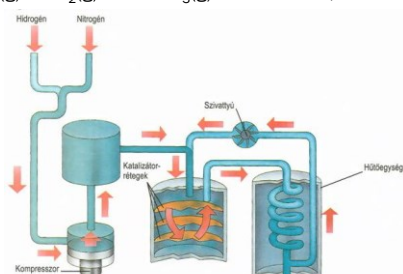
### V. Gyakorlati alkalmazások

- ☞ Ammóniaszintézis:
  - o  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \quad \Delta H^\ominus = -92,2 \text{ kJ mol}^{-1}$
- ☞ Az ammóniaképződésnek kedvez:
  - o nagy nyomás  $\equiv$  nagy kezdeti  $N_2$  és  $H_2$  koncentrációk,
  - o alacsony hőmérséklet.
- ☞ **Probléma:** alacsony hőmérsékleten reakció sebessége is kicsi (kinetika!), így túl nagy a reakcióidő.
- ☞ **IPARI ELJÁRÁS:** mérsékelten magas hőmérséklet (450 °C) és nagyon nagy nyomás (250 atm)
  - o kompromisszum, amely megfelelő termékképződést és elfogadható reakcióidőt eredményez.

35

### V. Gyakorlati alkalmazások

- ☞ Ammóniaszintézis:
  - o  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \quad \Delta H^\ominus = -92,2 \text{ kJ mol}^{-1}$



36

## VI. Egyensúlyok biológiai rendszerekben – az ATP termodinamikája

- ☞ Az élő szervezet a táplálékban felvett energiával „működik”. Az energiát részben azonnal felhasználja, részben tárolja és később használja fel.
- ☞ E bonyolult mechanizmusban energiatároló és -felhasználó (munkavégző) elemek vannak.
- ☞ Ennek fontos része, hogy exergonikus reakciók révén tárolt szabadentalpia „hajtja meg” az endergonikus reakció(ka)t.
- ☞ A vázlatos termodinamikai tárgyalás előtt célszerű bevezetni a **biológiai standardállapotot**.

37

## VI. Egyensúlyok biológiai rendszerekben – az ATP termodinamikája

- ☞ A **biológiai standardállapot**: pH = 7
  - $a_{H^+} = 1$  (pH = 0) nagyon savas lenne.
  - Jele:  $^{\circ}$
- ☞ Példa:  $A + \nu H^+(aq) \rightarrow P$   
 $\Delta_r G = \mu_P - \mu_A - \nu \mu_{H^+}$
- ☞ Kis levezetéssel:  
 $\Delta_r G^{\circ} = \Delta_r G^{\circ} + 7 \cdot \nu RT \ln 10$ 
  - (Csak akkor más a két  $\Delta_r G$ , ha  $H^+$  vesz részt a reakcióban.)

38

## VI. Egyensúlyok biológiai rendszerekben – az ATP termodinamikája

- ☞ Konkrét példa (nikotinamid-dinukleotid):  
 $NADH(aq) + H^+(aq) \rightarrow NAD^+(aq) + H_2(g)$ 
  - $\Delta_r G^{\circ} = -21,8$  kJ/mol ( $a_{H^+} = 1$  esetén exergonikus)
  - De pH = 7-nél  $\Delta_r G^{\circ} = +19,7$  kJ/mol **endergonikus**, ezért itt szabadenergiával „táplálni” kell a reakciót.
  - **Endergonikus reakciók**: spontán nem mennek végbe (protein bioszintézis, izommunka, látás stb.)

39

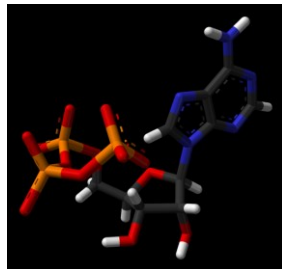
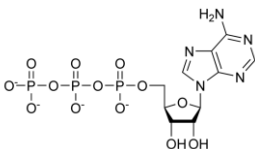
## VI. Egyensúlyok biológiai rendszerekben – az ATP termodinamikája

- ☞ **Endergonikus reakciók**: spontán nem mennek végbe (protein bioszintézis, izommunka, látás stb.)
- ☞ **Exergonikus reakció**: az adenozin-trifoszfát (ATP) molekula energiát tárol. Exergonikus hidrolízisekor a felszabaduló szabadentalpia más endergonikus reakciót tesz lehetővé („hajt meg”).  
 $ATP + H_2O \rightarrow ADP + P_i + H^+$ 
  - $\Delta_r G^{\circ} = -30$  kJ/mol
  - $\Delta_r H^{\circ} = -20$  kJ/mol,
  - $\Delta_r S^{\circ} = +34$  J/(mol·K)
- De honnan van az ATP-nek (a hidrolizáló foszfátokötésnek) energiája? A táplálékok (szénhidrát, zsír) oxidációja (elégetése) révén - bonyolult, kapcsolt folyamatokban.

40

## VI. Egyensúlyok biológiai rendszerekben – az ATP termodinamikája

- ☞ Az ATP (adenozin-5'-trifoszfát): az energiaátvitel egysége a szervezet anyagcseréjében.



41

## VI. Egyensúlyok biológiai rendszerekben – az ATP termodinamikája

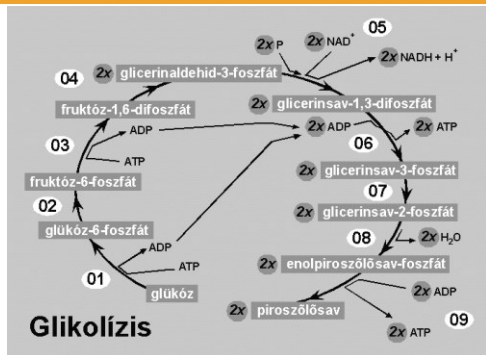
### Anaerob (oxigén nélküli) sejtanyagcsere.

- ☞ Ha kevés az  $O_2$  (a magzatban születéskor; futáskor):  
 $glükóz + 2 P_i + 2 ADP \rightarrow 2$  laktát +  $2 ATP + 2 H_2O$
- ☞ Energiaforrás a glükóz részleges oxidációja tejsavig.
- ☞ Ez exergonikus folyamat:  $\Delta_r G^{\circ} = -218$  kJ/mol.
- ☞ Eközben két ADP molekula átalakul ATP-vé:  $2 \times (+30)$ .
- ☞  $\Delta_r G^{\circ} = -218 + 2 \times 30 = -158$  kJ/mol felhasználható.
- ☞ Az energiadús táplálék így egyrészt energiaforrás, másrészt az ADP  $\rightarrow$  ATP átalakítással energiájának egy része az ATP-ben későbbre tárolódik.
- ☞ Hatásfoka rossz. [Az aerob légzés jobb hatásfokú, a teljes oxidációnál a glükóz égésére:  $-2880$  kJ/mol.]

42



## VI. Egyensúlyok biológiai rendszerekben – az ATP termodinamikája



43

## VI. Egyensúlyok biológiai rendszerekben – az ATP termodinamikája

### Aerob sejtanycsere (oxigénnel).

- ☞ Energiaforrás a glükóz teljes oxidációja CO<sub>2</sub>-dá és vízzé:  $\Delta_r G^\circ = -2880 \text{ kJ/mol}$  (a CO<sub>2</sub>-t kilélegezzük.)
- ☞ Vázlatosan (mert a mechanizmus nagyon bonyolult):  
**glükóz + O<sub>2</sub> + 38 ADP → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + 38 ATP**
- ☞ 38 ATP-hez  $38 \times 30 = 1140 \text{ kJ}$  kell. Felhasználható 1740 kJ!
  - A répacukor szintéziséhez glükózból és fruktózból ( $\Delta_r G^\circ = 23 \text{ kJ/mol}$ ) egy ATP –30 kJ-ja is elég.
  - Proteinek szintéziséhez sok ATP kell: egy peptidkötés  $\Delta_r G^\circ = 17 \text{ kJ/mol}$  mértékben endergonikus, de a közvetett úton lejátszódó bioszintéziséhez 3 ATP kell. A mioglobin (közepes fehérje) ~150 peptidkötéséhez 450 ATP, azaz 12 mol glükóz aerob oxidációja kell.

44

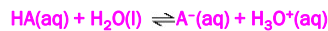
## VI. Egyensúlyok biológiai rendszerekben – Savak és bázisok egyensúlyai

- ☞ „Legfontosabb” egyensúly típus, mindenütt jelen van!
  - ☞ Leggyakoribbak a vizes oldatok (laboratórium, élő szervezet, természet, ipar stb.)
  - ☞ Ez lényegében elektrolitos disszociáció.
  - Savak – és ezzel együtt bázisok – osztályozása:**
  - ☞ Arrhenius: H<sup>+</sup>-t, ill. OH<sup>-</sup>-t adnak le disszociációkor
  - ☞ Brönsted–Lowry:
    - a sav protondonor:  $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$
    - a bázis protonakceptor:  $\text{B} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{BH}^+$
  - ☞ Lewis: elektronpár-akceptor, illetve -donor.
- Mindig konjugált sav-bázis párok alakulnak ki.

45

## VI. Egyensúlyok biológiai rendszerekben – Savak és bázisok egyensúlyai

- ☞ Értelemszerűen alkalmazzuk az előbbieket:



- HA: sav
- A<sup>-</sup>: a sav konjugált bázisa

$$\text{Mivel } a_{\text{H}_2\text{O}} \text{ állandó: } K'_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$$

$$\text{p}K_a = -\lg K_a$$

46

## VI. Egyensúlyok biológiai rendszerekben – Savak és bázisok egyensúlyai

- ☞ A sav-bázis egyensúlyban a víz is részt vesz!



- B: bázis
- BH<sup>+</sup>: a konjugált savja

$$K_b = \frac{a_{\text{BH}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{B}}}$$

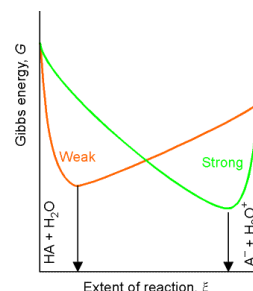
$$\text{p}K_b = -\lg K_b$$

47

## VI. Egyensúlyok biológiai rendszerekben – Savak és bázisok egyensúlyai

### Savak és bázisok osztályozása:

- erős és gyenge savak/bázisok (szupersavak)



- A disszociáció c-től függő mértéke határozza meg.
- Az átmenet folyamatos:
  - a nagyon erős ásványi savaktól a gyenge szerves savakig,
  - ugyanez bázisokra is.
- Szupersavak (Oláh György Nobel-díja).

48



## VI. Egyensúlyok biológiai rendszerekben – Savak és bázisok egyensúlyai

Savak és bázisok osztályozása:

- erős és gyenge savak/bázisok (szupersavak)

Sav	konjugált bázis	$K_a$	$pK_{a(1)}$	$pK_{a(2,3)}$
HI	I <sup>-</sup>	$10^{11}$	-11	
HCl	Cl <sup>-</sup>	$10^7$	-7	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$10^2$	-2	
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$1,2 \times 10^{-2}$		1,92
ecetsav	Ac <sup>-</sup>		4,75	
szénsav	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		6,37	10,25
foszforsav	...		2,12	7,21
12,67				
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>		9,25	

## VI. Egyensúlyok biológiai rendszerekben – Savak és bázisok egyensúlyai

### Sav/bázis titrálások

Henderson-Hasselbalch-egyenlet:  $pH = pK_a - \lg([HA]/[A])$

Változatok:

- erős sav + erős bázis
- erős sav + gyenge bázis
- gyenge sav + erős bázis
- (gyenge sav + gyenge bázis)
- többértékű sav + erős bázis

Végpontjelzők:

- H-elektrod vagy
- indikátor (színes vegyület megfelelő  $pK_a$ -val).

