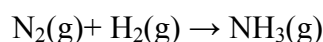


. Az ipari kémiában - gazdasági jelentősége miatt - az egyik legalaposabban tanulmányozott folyamat az ammónia-szintézis:



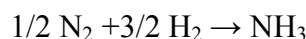
A gáz halmazállapotú ammónia képződésének standard szabadentalpiája 298 K-en -16,6 kJ/mol. Mekkora a reakció szabadentalpiája, ha a  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  és  $\text{NH}_3$  (tételezzük fel, hogy tökéletes gázként viselkednek) parciális nyomása rendre 3,0, 1,0 és 0,4 bar? Milyen irányba megy végbe spontán módon a reakció?

A kérdést a

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

egyenlet segítségével lehet megválaszolni, melyben  $Q$  a parciális nyomások ismeretében számítható.

A folyamat sztöchiometriai reakcióegyenlete:



$$Q = \frac{\left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^0}\right)}{\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{p_{\text{N}_2}}{p^0}\right)^{1/2}} = \frac{0,4}{1^{3/2} \cdot 3^{1/2}} = 0,23094$$

ahol  $p_{\text{NH}_3} = 0,4 \text{ bar}$   
 $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$   
 $p_{\text{N}_2} = 3 \text{ bar}$   
 $p^0 = 1 \text{ bar}$

$$\Delta_r G = -16600 + 8,314 \cdot 298 \cdot \ln 0,23094 = -20231,12 \text{ J/mol} = \underline{\underline{-20,2 \text{ kJ/mol}}}$$

A reakció spontán, ha  $\Delta_r G < 0$ , mely ez esetben teljesül.

Tehát az ammónia szintézis szabadentalpiája 298 K-en -20,2 kJ/mol, és a reakció spontán végbemegy.

2. Mekkora annak reakciónak az egyensúlyi állandója, melyben a reakció standard szabadentalpia-változása 0 ?

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

Egyensúlyban  $\Delta_r G = 0$ , így  $\Delta_r G^0 = -RT \ln Q = -RT \ln K$

$0 = -RT \ln K$ , vagyis  $\ln K = 0$ , amiből  $K = 1$ .

A kérdéses reakció egyensúlyi állandója 1.

3. A  $\text{Zn(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{ZnO(s)} + \text{H}_2\text{(g)}$  folyamat standard reakcióhője a 920-1280K intervallumban gyakorlatilag állandó, +224 kJ/mol. 1600 K-en ugyanennek a reakciónak a standard szabadentalpiája +33 kJ/mol. Feltételezve, hogy mindkét mennyiség állandó, határozza meg azt a hőmérsékletet, ahol az egyensúlyi állandó 1-nél nagyobbá válik.

A reakció standard szabadentalpiájából kiszámíthatjuk a termodinamikai egyensúlyi állandó természetes alapú logaritmusát:

$$-\Delta G^0 = RT \ln K$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{33000 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/molK} \cdot 1600} = -2,481$$

Az egyensúlyi állandó hőmérséklet függése:

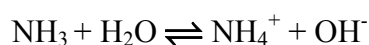
$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{-\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow 0 - (-2,481) = \frac{-224000 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/molK}} \cdot \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{1600 \text{ K}} \right) \Rightarrow$$

$$T_2 = 1876,47 \text{ K}$$

Tehát az egyensúlyi állandó 1876,5 K felett nagyobb, mint 1.

4. Hogyan változik az oldat pH-ja, ha 0,25 mol/l  $\text{NH}_3$  (aq)-hoz  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oldatot adunk?

Az ammónia vizes oldata lúgos kémhatású, mivel ammónia vízben való oldása az  $\text{OH}^-$  koncentrációját növeli:



$$\begin{array}{ccc}
 0,25 & & 0 & 0 \\
 0,25-x & x & x & 
 \end{array}$$

$$K_a = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x^2}{0,25 - x} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

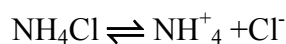
A nevezőben x elhanyagolható, ezért ebből  $x = 0,00212 = [\text{OH}^-]$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log 0,00212 = 4,93$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 9,07$$

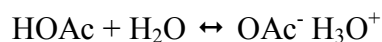
Tehát az ammónium oldat pH-ja 9,07, ami a lúgos tartományban van.

Ha az oldathoz  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -t adunk, megnöveljük  $[\text{NH}_4^+]$ -et, mivel az  $\text{NH}_4\text{Cl}$  disszociál:



Ezzel reakciót a bal oldal irányába toljuk el, tehát a  $\text{OH}^-$  koncentráció csökken  $\Rightarrow$  a pH is csökken.

5. Mekkora annak a puffernak a pH-ja, melyben  $[\text{HOAc}] = 0,7 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{OAc}^-] = 0,6 \text{ mol/l}$



$$\text{és } K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}?$$

A feladatot kétféle képpen is megoldhatjuk:

a) A Henderson – Hasselbach-egyenletet alkalmazva:

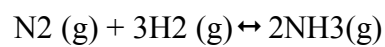
$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{[\text{sav}]}{[\text{só}]} = -\lg 1,8 \cdot 10^{-5} - \lg \frac{0,7\text{M}}{0,6\text{M}} = -(-4,745) - 0,067 = 4,68$$

b)

$$K_a = \frac{[\text{OAc}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HOAc}]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{HOAc}] \cdot K_a}{[\text{OAc}^-]} = \frac{0,7\text{M} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}{0,6\text{M}} = 2,1 \cdot 10^{-5}\text{M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,68$$

6. Mekkora a következő reakció egyensúlyi állandója 25 °C-on, ha  $\Delta_r G^0 = -32,90$  kJ/mol ?



$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

Egyensúlyban  $\Delta_r G = 0$ , így

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

$$-32900 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = -8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298\text{K} \cdot \ln K$$

$$\text{ebből } K = 5,85 \cdot 10^5$$

7. Mekkora a pH-ja a 0,1 mol/l-es ecetsav oldatnak 25 °C-on ? Használja fel az ecetsav előadásanyagban megadott disszociációs állandóját.

$$K_c = 1,78 \cdot 10^{-5}$$



$$\text{Kezdeti:} \quad 0,1 \quad 0 \quad 0$$

$$\text{Egyensúlyban: } 0,1(1-\alpha) \quad 0,1\alpha \quad 0,1\alpha$$

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(0,1\alpha) \cdot (0,1\alpha)}{0,1(1-\alpha)} = \frac{0,1\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$1,78 \cdot 10^{-5} = \frac{0,1\alpha^2}{1-\alpha}$$

ebből  $\alpha=0,0133$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(0,1 \cdot 0,0133) = \underline{2,9}$$

8. 100 ml pufferoldat 0,1 mol/l koncentrációban tartalmaz ecetsavat és ugyanilyen koncentrációban nátrium-acetátot (az ecetsav nátrium sója).

a) Mekkora a pH-ja?



$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5} \rightarrow pK_a = 4,75$$

A Henderson-Hasselbalch egyenlet alkalmazásával írhatjuk:

$$pH = pK_a - \lg \frac{c_{\text{sav}}}{c_{\text{só}}} = 4,75 - \lg \frac{0,1}{0,1} = \underline{\underline{4,75}}$$

b) Mekkora lesz a pH-ja 3,3 mmol NaOH hozzáadása után?

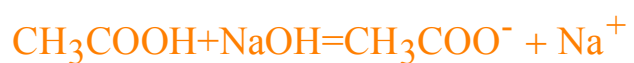
az eredeti 100 ml oldatban az anyagmennyiségek

$$n_{\text{sav}}^0 = c_{\text{sav}} \cdot V_{\text{oldat}} = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 0,1 \text{ l} = 10 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{só}}^0 = c_{\text{só}} \cdot V_{\text{oldat}} = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 0,1 \text{ l} = 10 \text{ mmol}$$

a NaOH hozzáadása után (feltételezzük, hogy a térfogat állandó):

A 3,3 mmol NaOH elreagál az ecetsavval:



$$n_{\text{sav}} = 10 \text{ mmol} - 3,3 \text{ mmol} = 6,7 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{só}} = 10 \text{ mmol} + 3,3 \text{ mmol} = 13,3 \text{ mmol}$$

$$c_{\text{sav}} = \frac{6,7 \text{ mmol}}{0,1 \text{ l}} = 0,067 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$$

$$c_{\text{sav}} = \frac{13,3 \text{ mmol}}{0,1 \text{ l}} = 0,133 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_{\text{sav}}}{c_{\text{só}}} = 4,75 - \lg \frac{0,067}{0,133} = \underline{\underline{5,05}}$$

C) Mekkora lesz a pH, ha az eredeti oldathoz 6,0 mmol salétromsavat adunk?

A 6 mmol HNO<sub>3</sub> az oldatban levő hidrónium-ionok mennyiségét növeli:

$$n_{\text{sav}} = 10 \text{ mmol} + 6 \text{ mmol} = 16 \text{ mmol}$$

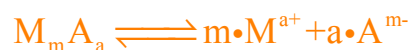
$$c_{\text{sav}} = \frac{16 \text{ mmol}}{0,1 \text{ l}} = 0,16 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$c_{\text{só}} = 10 \text{ mmol/l}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_{\text{sav}}}{c_{\text{só}}} = 4,75 - \lg \frac{0,16}{0,10} = \underline{\underline{4,55}}$$

9. Mekkora a kalcium fluorid (CaF<sub>2</sub>) oldhatósága 25 °C-on a) vízben és b) 0,010 mol/l NaF oldatban? A CaF<sub>2</sub> oldhatósági szorzata 4,0·10<sup>-11</sup>.

Általánosan, egy M<sub>m</sub>A<sub>a</sub> összegképletű vegyület oldódására az oldhatósági szorzat:



$$L = [M^{a+}]^m \cdot [A^{m-}]^a$$

a) Fenti képlet alapján az oldhatósági szorzat a CaF<sub>2</sub> vízben való oldódására:



Mivel 1 mol CaF<sub>2</sub> oldódásakor 1 mol Ca<sup>2+</sup> illetve 2 mol F<sup>-</sup> ion keletkezik, ezért írhatjuk, hogy:

$$L = 4,0 \cdot 10^{-11} = x \cdot (2x)^2, \text{ amiből } x = 0,000215 \text{ mol/l}$$

Azaz 0,000215 mol (=0,0168 g)  $\text{CaF}_2$  oldódik fel 25 °C-on vízben.

b) A 0,010 mol/l-es NaF oldatban a nagy mennyiségű  $\text{F}^-$  fog dominálni az oldhatósági szorzatban, ezért írhatjuk, hogy:

$$L = 4,0 \cdot 10^{-11} = x \cdot 0,010, \text{ amiből } x = 4 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l.}$$

Vagyis  $4 \cdot 10^{-9}$  mol  $\text{CaF}_2$  oldódik fel 1 liter 0,010 mol/l koncentrációjú NaF oldatban.