

TARTU ÜLIKOOL  
TEADUSKOOL

**TÄIENDAVID TEEMASID KOOLIKEEMIALE III**

## **KEEMILINE TASAKAAL**

Vello Past

Õppevahend TK õpilastele  
Tartu 2007

# KEEMILINE TASAKAAL

## 1. Keemilise tasakaalu mõiste.

Tasakaalu mõiste on laialt kasutusel teadus- ja tehnikaaladel, samuti argielus. Vaatleme tasakaalu kinnises anumal oleva vedeliku ja tema auru vahel. Suurema kineetilise energiaga molekulid väljuvad vedelikust gaasifaasi. Gaasis on molekulid vaibumatus korrapäraselt liikumises. Seejuures põrkuvad nad ka vastu vedeliku pinda ja osa molekulidest siirdub tagasi vedelasse faasi. Vedelikku läheb seda rohkem molekule, mida rohkem on neid auru olekus, teisiti öeldes, mida suurem on auru rõhk vedeliku kohal. Kui auru rõhk saavutab teatava piirilise väärtuse, on vedelikust lahkuvate ja sellesse tagasipöörduvate molekulide arvud võrdsed. Vedeliku ja auru vahel tekib tasakaal, mis püsib süsteemi jääva ruumala ja temperatuuri juures kuitahes kaua. Vedeliku kohal on küllastunud aur, mida iseloomustab antud temperatuuril püsiv aururõhk. Temperatuuri tõustes küllastunud auru rõhk suureneb. Madalama keemistemperatuuriga vedelikel (nt. dieteraal) on aururõhk antud temperatuuril suurem kui kõrgema keemistemperatuuriga vedelikel (nt. vesi). Ka tahketel ainetel on teatav aururõhk, kuid võrreldes vedelikega on tema väärtus väiksem.

Analoogilise mõttekäigu abil veendume, et aine sulamis- ja tahkumisprotsessis tekib tasakaal vedeliku ja tahke aine vahel. Lahuses on tasakaal lahustuva aine N (nt. tahke aine kristallide) ja lahuses oleva aine N vahel. Tasakaal aine eri faaside vahel on täiesti üldine nähtus.

Keemiliste reaktsioonide kulgemine põhjustab keemilise tasakaalu teket. Selgitame seda esmalt konkreetse näite varal. On teada, et pruuni värvusega gaas - lämmastikdioksiid  $\text{NO}_2$  esineb ka värvusetu dilämmastiktetroksiidina  $\text{N}_2\text{O}_4$ , mis on samuti gaasiline aine (g). Olgu suletud kolvis teatav hulk  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Nõrgal soojendamisel toimub osaliselt lagunemisreaktsioon



mida näitab gaasi pruunika värvuse tekkimine. Pidevas kaootilises liikumises olevad gaasimolekulid põrkuvad omavahel. Aktiivsete  $\text{NO}_2$  molekulide põrkumisel tekivad taas  $\text{N}_2\text{O}_4$  molekulid, seega kulgeb reaktsioon ka vastassuunas



Lagunemisreaktsioon (1) toimub samaaegselt ühinemisreaktsiooniga (2). Pärisuunaline ja vastassuunaline reaktsioon koos moodustavad pöörduva protsessi. Pöörduv keemiline protsess koosneb seega kahest vastupidises suunas kulgevast reaktsioonist. Nende reaktsioonide samaaegse toimumise tulemuseks on süsteemi püsiva koostisega oleku

tekkimine. Selles olekus on süsteemis nii lähteaineid kui ka saadusi, kusjuures nende hulkaade vahekord on jääv. Seda olekut nimetame keemiliseks tasakaaluks.

Keemilist tasakaalu võime määratleda kui suletud süsteemi püsiva koostisega olekut, mis saabub paratamatult keemiliste reaktsioonide toimumise tulemusena. Võetud lähteaine kulgeb reaktsioon alguses pärisuunas, saaduse tekkimisel algab ka vastassuunaline reaktsioon. Mõlema reaktsiooni koos kulgemisel lähebki süsteem üle tasakaalu olekusse.

Ülalesitatud näites toimusid reaktsioonid (1) ja (2) kinnises kolvis, mis moodustas suletud süsteemi. Suletud süsteem erineb avatud süsteemist selle poolest, et esimesel juhul jäävad reaktsioonis tekkinud ained antud süsteemi, teisel juhul võib mõni saadus reaktsioonikeskkonnast väljuda. Näiteks võtame  $\text{CaCO}_3$  lagunemise kõrgel temperatuuril (nt.  $900^\circ \text{C}$ ). Kinnises reaktoris toimub reaktsioon pöörduva protsessina nii päri- kui vastassuunas



Tulemuseks on tasakaaluolek, milles on süsteemis teatavas moolide vahekorras kõik kolm ainet.

Lahtises reaktoris tugeval kuumutamisel laguneb  $\text{CaCO}_3$  ühesuunaliselt



Vastassuunalise reaktsiooni kulgemiseks puudub võimalus, sest  $\text{CO}_2$  eraldub atmosfääri.  $\text{CaCO}_3$  lagunemine on pöördumatu ja täielik. Ühe reaktsioonisaaduse eraldumine reaktsioonikeskkonnast muudab protsessi pöördumatuks (ühesuunaliseks).

## 2. Keemilise tasakaalu tunnused. Tasakaalukonstant.

Jälgime reaktsioonide kiirusi tasakaalu saabumisel pöördavas protsessis



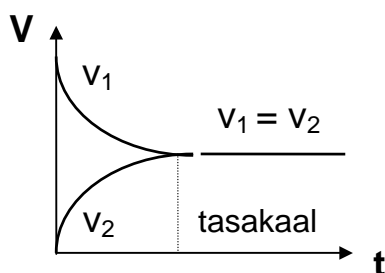
Kui alguses on reaktoris üksnes  $\text{N}_2\text{O}_4$ , kulgeb ainult 1. reaktsioon, mille kiiruse määrab võrrand

$$v_1 = k_1 \cdot c(\text{N}_2\text{O}_4) \quad (6)$$

$k_1$  on 1. reaktsiooni kiiruskonstant ja  $c$  tähistab sulgudes märgitud gaasi molaarset kontsentratsiooni. Reaktsioonide kulgemisel väheneb  $c(\text{N}_2\text{O}_4)$  ja järelilikult ka  $v_1$ .

Vastassuunalise reaktsiooni (2) kiirus  $v_2$  on alguses võrdne nulliga, sest  $c(\text{NO}_2) = 0$ .  $\text{NO}_2$  tekkimisel hakkab  $v_2$  suurenema vastavalt võrrandile  $v_2 = k_2 \cdot c^2(\text{NO}_2)$

Reaktsioonide samaaegsel kulgemisel muutuvad  $v_1$  ja  $v_2$  joonisel 1. näidatud viisil.



Joonis 1. Pärisuunalise (1) ja vastassuunalise (2) reaktsiooni kiiruse muutumine tasakaalu saabumisel.

Teatava aja möödumisel reaktsiooni algusest võrdsustuvad päri- ja vastassuunalise reaktsiooni kiirused  $v_1$  ja  $v_2$ , mis näitab keemilise tasakaalu saabumist. Kui  $N_2O_4$  lagunemise ja moodustumise kiirused on võrdsed, jäävad nii  $N_2O_4$  kui ka  $NO_2$  kontsentratsioonid püsivaks. Tähistades tasakaalule vastavaid kontsentratsioone indeksiga  $t$  saame kirjutada päri- ja vastassuunalise reaktsiooni kiiruste võrdsuse kujul

$$k_1 \cdot c_t(N_2O_4) = k_2 \cdot c_t^2(NO_2)$$

Viimasest avaldisest saab koostada võrde

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_t^2(NO_2)}{c_t(N_2O_4)}$$

Antud temperatuuril on kiiruskonstandid  $k_1$  ja  $k_2$  püsiva väärtusega. Seega on nende suhtevaldise väärtus konstantne:

$$K = k_1/k_2 = \text{const} \quad (8)$$

Konstanti  $K$  nimetatakse tasakaalukonstandiks. Tasakaalukonstant näitab pöörduvas protsessis saabunud keemilise tasakaalu asendit.  $K$  arvutamiseks jagatakse saaduse tasakaalukontsentratsioon lähteaine tasakaalukontsentratsiooniga.

Näiteks protsessi (5) puhul

$$K = \frac{c_t^2(NO_2)}{c_t(N_2O_4)} \quad (9)$$

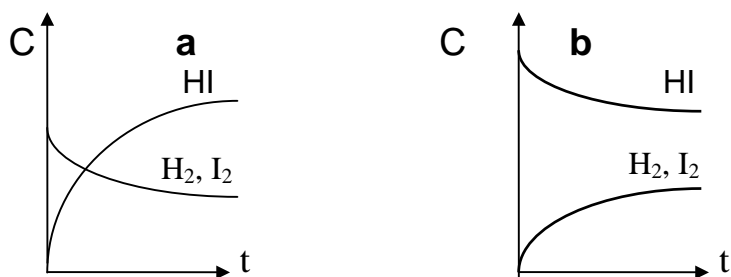
Kontsentratsiooni astmenäitajaks on reaktsioonivõrrandi koefitsient. Juhul, kui saadusi või lähteaineid on rohkem kui üks, seisab  $K$  avaldise lugejas või nimetajas ainete kontsentratsioonide korrutis.

Võtame pöörduva protsessi



milles osalevad ained reageerivad kõrgemal temperatuuril ( $400 - 500^\circ C$ ) kiiresti ja tasakaal saabub samuti kiiresti.

Joonisel 2 on kujutatud ainete moolide arvu muutumist pöörduvas protsessis (10) kahel juhul: a) lähteolekus on 1 mol H<sub>2</sub> ja 1 mol I<sub>2</sub>; b) lähteolekus on 2 mol HI.

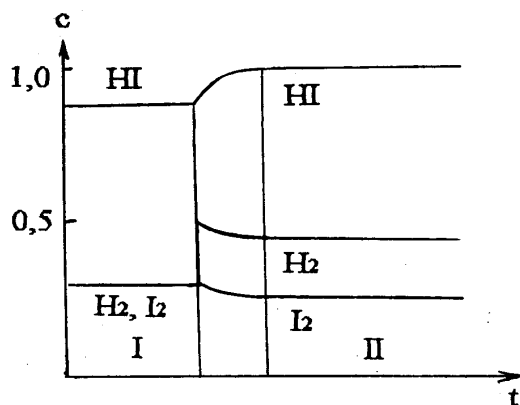


Joonis 2.

Kontsentratsioonide muutumine keemilise tasakaalu saabumisel a) pärisuunalise ja b) vastassuunalise reaktsiooni toimumise tulemusena.

Jooniselt on näha, et tasakaalukontsentratsioonid on mõlemal juhul samad. Võime öelda, et püsival temperatuuril jõuame ühte ja samasse tasakaaluolekusse sõltumata sellest, kas võtta reaktsiooniks H<sub>2</sub> + I<sub>2</sub> või 2HI. Tasakaaluolek on saavutatav kahelt poolt nii pärisuunalise kui ka vastassuunalise reaktsiooni toimumise teel.

Järgnevalt jälgime aine lisamise mõju keemilisele tasakaalule.



Joonis 3. Aine lisamise mõju keemilisele tasakaalule.

Joonisel 3. sektoris I kujutavad horisontaaljooned ainete tasakaalukontsentratsioone. Olgu H<sub>2</sub> ja I<sub>2</sub> kontsentratsioonid tasakaalu puhul 0,3 M ja HI kontsentratsioon 0,9 M\*. Tasakaalukonstandi arvutame avaldisest

$$K = \frac{c_t^2(\text{HI})}{c_t(\text{H}_2) \cdot c_t(\text{I}_2)} = \frac{0,9^2}{0,3 \cdot 0,3} = 9 \quad (11)$$

Lisame tasakaalulisele segule 0,2 mol H<sub>2</sub>. Teatava aja möödumisel saabub uus tasakaal (sektor II joonisel 3), milles HI kontsentratsioon on suurenenud 1,0 M-ni, I<sub>2</sub> kontsentratsioon vähenenud 0,25 M-ni ja H<sub>2</sub> kontsentratsioon on saanud võrdseks 0,45 M-ga. Uues olekus on tasakaalukonstant

$$K = 1,0^2 / (0,45 \cdot 0,25) \approx 9$$

Seega on K väärtus jäänud püsivaks (tehtud arvutuse vea piires). Reageeriva aine (H<sub>2</sub>) juurde lisamisel nihkub 1. reaktsiooni kulgemise tõttu tasakaal (10) HI tekkimise suunas, kuid tasakaalukonstandi väärtus seejuures ei muutu. Ühe reageeriva aine (H<sub>2</sub>) suurema hulga lisamisega kasutame teist reagenti

\* Siin ja edaspidi tähistab M molaarset kontsentratsiooni (M = mol/dm<sup>3</sup>).

(I<sub>2</sub>) täielikumalt ja saame rohkem saadust (HI). Ülalöeldust võime järeldada, et sõltumata reaktsiooniks võetud ainete hulkadest jääb tasakaalukonstant samaks, kui temperatuur on püsiv.

Tasakaalu saabumise aeg sõltub reaktsioonide kiirustest ja on erinevate tasakaalude korral väga erinev. Näiteks H<sub>2</sub> ja Cl<sub>2</sub> segu valgustamisel kulgeb HCl tekkereaktsioon plahvatusega lõpuni sekundi murdosa vältel. Vesiniku ja hapniku ühinemist veeks ei täheldata tavalisel temperatuuril, kuid kõrgematel temperatuuridel või plaatina katalüsaatori juuresolekul on ka veeauru või vee tekkimine silmapilkne.

Nimetatud reaktsioonides



on tasakaalu olekus praktiliselt ainult saadused ning lähteaineid on jäänud tähtsusetult vähe. Reaktsioonivõrrandites (12) ja (13) näitab paremale suunatud nool reaktsioonide lõpuni kulgemist. Toodud reaktsioonide puhul on tasakaalukonstandi väärtused väga suured, näiteks on vee tekkereaktsiooni tasakaalukonstant  $K \approx 10^{40}$ .

Lõpuni kulgevate reaktsioonide korral on pärisuunaline (tasakaaluolekusse viiv) reaktsioon iseeneslik. Süsteemi tasakaaluolekust eemaldav vastassuunaline reaktsioon ei toimu iseeneslikult. Näiteks HCl või H<sub>2</sub>O lagundamiseks on vaja kulutada elektrienergiat. Keemiliste reaktsioonide puhul läheb süsteem tasakaaluolekusse kui kõige püsivamasse seisundisse ilma välise vahelesegamiseta (iseeneslikult). Tasakaalust saab süsteemi välja tuua vaid välisteguri mõjul (nt. elektrivoolu sissejuhtimisel).

**Näide 1.** Pöörduva bimolekulaarse gaasireaktsiooni  $\text{NO} + \text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{O}_2$  tasakaalukonstant temperatuuril 1000 K on  $K = 6,3 \cdot 10^{14}$ . Pärisuunalise reaktsiooni kiiruskonstant  $k_1 = 24 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Leida vastassuunalise reaktsiooni kiiruskonstant  $k_2$ .

Lahendus.

Võrrandist (8) saame avaldada otsitava suuruse  $k_2 = k_1/K$ . Asendades arväärtused leiame  $k_2 = 24/6,3 \cdot 10^{14} = 3,8 \cdot 10^{-14} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Vastassuunaline reaktsioon praktiliselt ei kulge, sest  $k_2$  on väga väike.

**Näide 2.** Sünteesireaktsioon  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  toimub gaaside osavõtul kinnises reaktoris, mille maht on 1 dm<sup>3</sup> ja temperatuur on 650<sup>0</sup> C. Tasakaalukonstandi väärtus  $K = 0,040 \text{ M}^{-2}$ . Vastata küsimustele:

**a)** Millised on tasakaalukontsentratsioonid, kui alguses oli reaktoris 0,100 mol N<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>?

**b)** Kui palju muutub NH<sub>3</sub> tasakaalukontsentratsioon, kui H<sub>2</sub> hulka lähteolekus suurendada 50 korda ja N<sub>2</sub> hulka jätta endiseks? Arvutuste lihtsustamiseks võib arvestada, et NH<sub>3</sub> saagis nendes tingimustes on väike.

Lahendus

**a)** Kirjutame tasakaalukonstandi avaldise molaarsete kontsentratsioonide abil

$$K = \frac{c^2(\text{NH}_3)}{c(\text{N}_2) \cdot c^3(\text{H}_2)} \quad (14)$$

Tähistame  $x$ -ga lämmastiku läbireageerinud kontsentratsiooni.  $\text{NH}_3$  kontsentratsioon tasakaaluolekus on sellel juhul  $2x$ . Asendame avaldises (14)

$$K = \frac{(2x)^2}{(0,1-x)(0,1-3x)^3} \approx \frac{4x^2}{0,1^4}$$

Kui  $x$  on väike, siis  $0,1 - x \approx 0,1$  ja  $0,1 - 3x \approx 0,1$ .

Kuna  $K = 0,040$ , saame ülaltoodud võrrandist  $x = 0,001$  M. Seega  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$  ja  $\text{H}_2$  tasakaalukontsentratsioonid on vastavalt  $0,002$ ,  $0,099$  ja  $0,097$  M.

**b)** Arvestame avaldises (14) asjaolu, et  $x$  on väike võrreldes lähteoleku vesiniku kontsentratsiooniga  $5,00$  M, kuid ei ole väike võrreldes  $0,100$  M-ga.

Saame võrrandi  $4x^2 / (0,1 - x) \cdot 5^3 \approx 0,040$ ,

mille kirjutame ümber ruutvõrrandina  $4x^2 + 5x - 0,5 = 0$

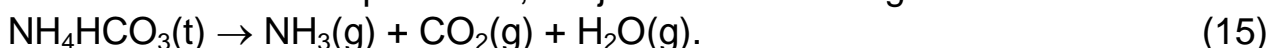
Ruutvõrrandi lahendamisel saame  $x = 0,093$  M. Siit arvutame tasakaalukontsentratsioonid:  $c(\text{NH}_3) = 0,186$  M,  $c(\text{N}_2) = 0,007$  M ja  $c(\text{H}_2) = 4,72$  M.

### 3. Keemilise tasakaalu termodünaamikast.

Pöörduva protsessi ja keemilise tasakaalu mõisted andis juba 19. s. alguses prantsuse keemik C.L.Berthollet. Tasakaaluoleku termodünaamilise põhjenduse esitasid aga 70 - 80 aastat hiljem ameerika teadlane J. W. Gibbs ja sakslane H. Helmholtz. Termodünaamika abil leiti lahendus ka reaktsiooni tõukejõu (keemilise affiinsuse) probleemile. Sellega anti vastus küsimusele, miks kulgeb osa reaktsioone iseenesest, teine osa aga ei kulge muidu, kui välisjõu rakendamisel.

Algul arvati, et keemilise reaktsiooni tõukejõuks on tema soojusefekt. Kõik iseeneslikud reaktsioonid peaksid kulgema soojuse eraldumisega ( $\Delta H < 0$ ), nii et reaktsioonis saabuvas tasakaaluolekus oleks süsteemi energiavaru minimaalne. Eksotermiliste reaktsioonide kõrval on keemias küllalt palju iseeneslikke endotermilisi reaktsioone, mille kulgemisel suureneb süsteemi sisemine energiavaru. Need reaktsioonid ei ole kooskõlas süsteemi energia miinimumi põhimõttega.

On tuntud palju endotermilisi lagunemisreaktsioone, milles tahketest või vedelatest ainetest tekib gaasilisi reaktsioonisaadusi. Näiteks ammoniumvesinikkarbonaat (nn. põdrasarvesool) laguneb iseenesest juba suhteliselt madalal temperatuuril, kusjuures eralduvad gaasid



Tahke aine kristallides on aineosakesed asetunud kindla korrapära järgi, mille määrab kristallvõre tüüp. Osakesed võivad võnkuda tasakaaluasendi ümber, kuid nad ei saa kristallvõrest väljuda. Saaduse molekulid ei jää reaktsiooni toimumise kohta. Korrapäratult liikuvad gaasimolekulid täidavad reaktsiooninõu kogu vaba ruumala ja võimaluse korral väljuvad atmosfääri. Reaktsiooni tulemusena saame korrapärase siseehitusega ainekst kaootiliselt liikuvate molekulide kogumi. Gaasi molekulid on vaibumatus liikumises, mille

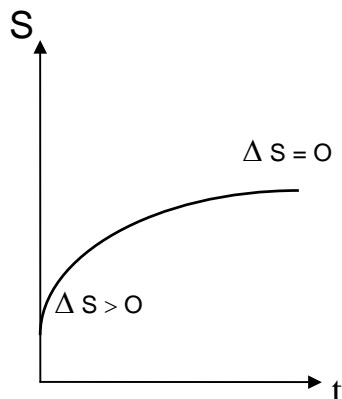
juures nad põrkuvad naabermolekulidega ja anuma seinaga palju kordi muutes oma liikumise kiirust ja suunda. Osakeste omavahelisel kokkupõrkel vahetatakse energiat, mistõttu osakestel on erinev ja iga põrkumise korral muutuv energia. Kokkuvõttes võime öelda, et keemilise reaktsiooni (15) tulemusena on korrapäraga süsteemist (aine kristall) tekkinud korrapära mitteomav süsteem (gaaside segu).

Süsteemides valitsevat korrapära aineosakeste paigutuses, liikumises, energijaotuses või selle korrapära puudumist (kaost) iseloomustab kvantitatiivselt entroopia. Korrapärase siseehitusega tahkes aines on entroopia väike. Kaootiliselt liikuvatest molekulidest koosnevas gaasis on entroopia suur. Entroopia on järelikult süsteemi molekulaarse kaose (korrapära puudumise) mõõduks. Eespool toodud lagunemisreaktsiooni kulgemisel süsteemi entroopia suureneb oluliselt.

Vaatleme vedeliku aurustumist suletud anumal. Vedelikus on molekulid tihedasti koos ja neil on vähe liikumisvõimalusi. Gaasifaasis on molekulidel liikumisvõimalusi palju rohkem. Selle tõttu on aine entroopia vedelas olekus väiksem kui aurus.

Vedeliku aurustumisel entroopia suureneb. Entroopia suureneb ka tahke aine lahustumisel vedelikus, sest lahuses on aineosakeste liikumine palju mitmekesisem ja vabam kui tahkes aines.

Ümbrusest isoleeritud süsteemides määrab protsesside summa entroopia kasvuseadus. Selle seaduse järgi toimuvad protsessid iseeneslikult alati entroopia suurenemisega. Vedelike aurustumine, tahkete ainete lahustumine vedelikes, gaaside eraldumine ja paisumine on entroopia suurenemisega toimuvad iseeneslikud protsessid.



Joonis 4. Entroopia suurenemine isoleeritud süsteemis toimuvast protsessist.

Entroopia ei saa protsessides piiranguta suurenda, sest iseenesliku protsessi tulemuseks isoleeritud süsteemis on tasakaaluolek, milles süsteemi entroopia on maksimaalne (vt. joonist 4).

Keemiliste reaktsioonide puhul ei saa entroopia kasvuseadust enamasti otseselt rakendada. Kulgevad ju reaktsioonid kas soojuste eraldumise või neeldumisega, mistõttu pole täidetud süsteemi isoleerituse nõue.

Reaktsiooni suuna ja tasakaaluoleku iseloomustamiseks on kasutusele võetud vaba energia mõiste. Siinkohal tutvume vaba energiaga, mille defineeris J. W. Gibbs ja mida tema auks nimetatakse Gibbsi energiaks ning



tähistatakse tähega G. Gibbsi energiat väljendatakse kahe varem nimetatud termodünaamilise suuruse entalpia H ja entroopia S kaudu:

$$G = H - TS \quad (16)$$

T on absoluutne temperatuur. Et Gibbsi energia on otseselt seotud entalpiaga, nimetatakse funktsiooni G mõnikord ka vabaks entalpiaks.

Protsessides muutub süsteemi olek, millele vastavad termodünaamiliste funktsioonide muudud  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ .

Avaldame valemi (16) põhjal entalpiamuudu

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S \quad (17)$$

$\Delta H$  arvestab süsteemi üldise energiavaru muutumist protsessi toimumisel.

Ühe osa energiavaru muutust moodustab vaba energia muut  $\Delta G$ . Vaba energia muutumise arvel saadakse toimivas protsessis kasulikku tööd\*. Näiteks galvaanielemendis toodetakse elektrienergiat keemilise reaktsiooni vaba energia arvel. Kui kogu vaba energia muut läheb üle kasulikuks tööks, siis on see töö maksimaalne  $W'_{\text{maks}}$ . Et tööd saadakse süsteemi vaba energia vähenemisest, on  $W'_{\text{maks}}$  ja  $\Delta G$  vastasmärgilised, seega

$$W'_{\text{maks}} = -\Delta G \quad (18)$$

Teine liige võrrandi (17) paremal pool  $T \cdot \Delta S$  väljendab seotud energiat. Seda osa energiavaru muutust ei ole võimalik kasutada kasuliku tööna. Seotud energia olemasolu näitab, et kunagi ei saa muuta tööks kogu keha sisemist energiavaru. Nii nagu süsteemis säilib aineosakeste mitmekesine liikumine, nii jääb süsteemi teatav hulk seotud energiat, mida pole võimalik energiaallikana kasutada. Mida intensiivsem on osakeste liikumine ja mida mitmekesisemad on liikumisvormid, seda suurem on entroopia ja suurem on ka seotud energia osa üldises energiavarus.

Termodünaamika põhimõtete kohaselt ei tee tasakaalus olev süsteem tööd ( $W'_{\text{maks}} = 0$ ). Tööd tehakse iseenesliku protsessi toimumisel süsteemis (sel juhul  $W'_{\text{maks}} > 0$ ). Arvestades võrdust (18) saame tingimused:

$$\Delta G = 0 \quad (19)$$

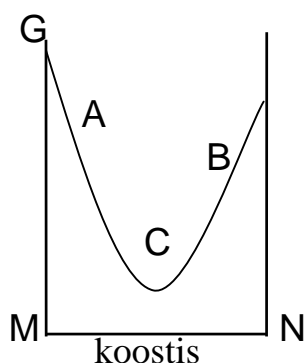
$$\text{ja } \Delta G < 0 \quad (20)$$

Esimene tingimus määrab süsteemi tasakaaluoleku, teine iseenesliku protsessi kulgemise mittetasakaalulises süsteemis. Kuna  $\Delta G$  oleneb ka välisrõhust P ja temperatuurist T, lisatakse tingimuste (19) ja (20) juurde täpsustavalt P ja T püsivust fikseeriv  $P, T = \text{const}$ . Keemiliste reaktsioonide jaoks võime järelduse sõnastada järgmiselt: reaktsioonid toimuvad Gibbsi energia G vähenemise suunas, kusjuures funktsiooni G miinimumile vastab keemiline tasakaal.

Tehtud järeldust illustreerib joonis 5, millel kujutatakse Gibbsi energia muutumist sõltuvalt süsteemi keemilisest koostisest.

---

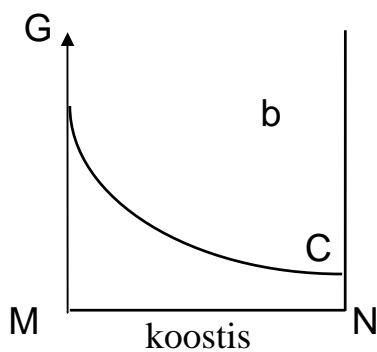
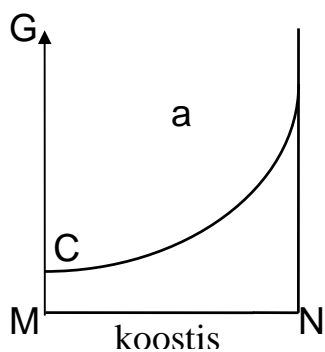
\* Kasulik töö arvestab kõiki töö liike v.a. paisumis- ja kokkusurumistöö.



**Joonis 5.** Gibbsi energia muutumine keemilise reaktsiooni kulgemisel. Nooltega on näidatud G ja koostise muutumise suunad reaktsiooni toimumisel lähteainete poolest rikkas (punkt A) või saaduste poolest rikkas (punkt B) segus. Punktis C on süsteem tasakaaluolekus.

Koostise telje otspunktis M on süsteemis ainult lähteaine (1 mol  $N_2O_4$ ) ja otspunktis N ainult saadus (2 mol  $NO_2$ ). Teistes telje punktides on  $N_2O_4$  ja  $NO_2$  segud, mille koostist määratakse antud punkti kauguse järgi otspunktidest M ja N. Jooniselt 5 on näha, et  $N_2O_4$  lagunemisreaktsiooni (1) toimumisele vastab diagrammi vasak pool,  $NO_2$  dimerisatsioonile (2) parem pool. Iseeneslike protsesside 1 ja 2 puhul G väheneb, kuni süsteemis saabub keemiline tasakaal. Tasakaaluolekule vastab kõvera miinimumpunkt C. Väljumiseks tasakaaluolekust peaks G suurenema, mis võib juhtuda ainult välisteguri toimel.

Näiteks valitud pöörduva protsessi (5) puhul on tasakaaluolek diagrammi keskosas. Sellel juhul on kummagi aine  $N_2O_4$  ja  $NO_2$  tasakaalukontsentratsioonid mitte väga palju erinevad ja K väärtus on ligikaudu üks. Teiste pöörduvate protsesside korral võib punkt C olla diagrammi servas (vt. joon. 6). Nendel juhtudel on tasakaaluolekus kas lähteained või saadused suures ülekaalus. Esimesel juhul (joon. 6a) pärisuunaline reaktsioon ei kulge, sest  $\Delta G > 0$ . Teisel juhul (joon. 6 b) kulgeb reaktsioon praktiliselt lõpuni, sest kogu diagrammi ulatuses on  $\Delta G < 0$ .



**Joonis 6.** Gibbsi energia muutumine sõltuvalt koostisest erinevate reaktsioonide puhul. Punktile C vastab tasakaaluolek.

### Näide 3.

Arvutada gaasireaktsiooni  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$  entroopiaefekt  $\Delta S$ , kui on teada  $NH_3$  standardne tekkeentalpia  $\Delta H_{f,298}^0 = -43,11$  kJ/mol. Standardsed termodünaamilised suurused vastavad tingimustele:  $T = 298$  K,  $P = 1$  atm. Indeks f tuleneb ingliskeelsest sõnast "formation".

#### Lahendus:

Entroopiaefekti saab arvutada võrrandist (17)  $T \cdot \Delta S = \Delta H - \Delta G$ .

$\Delta H$  ja  $\Delta G$  peavad olema avaldatud kahe mooli  $\text{NH}_3$  kohta, nagu on näidatud reaktsioonivõrrandis. Järelikult

$$\Delta S = \frac{2 \cdot (-46,11) - 2 \cdot (-16,45)}{298} = -0,199 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

Entroopiaväärtused antakse tavaliselt 100-ga korrutatult, seega  $\Delta S = -199 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ .

Negatiivne  $\Delta S$  on kooskõlas reaktsioonivõrrandiga, milles moolide arv vasakult paremale väheneb.

#### Näide 4.

Reaktsioonis  $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{H}_2\text{O}(\text{v})$  on entalpiamuut  $\Delta H = -572 \text{ kJ}$  ja entroopiamuut  $\Delta S = -326 \text{ J/K}$ . Millist osa reaktsioonis vabanevast energiast saab põhimõtteliselt muuta elektrienergiaks? Kui palju energiat hajub seejuures ümbrusse?

#### Lahendus.

Kui reaktsioon toimub tingimustes, milles kasulikku tööd ei saada, eraldub kogu reaktsioonis vabanev energia soojusena. Soojusefekt on  $-572 \text{ kJ}$ .

Maksimaalse võimaliku kasuliku töö leiame  $\Delta G$  kaudu

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -572 - 298(-326)10^{-3} = -572 + 97 = -475 \text{ kJ}.$$

Maksimaalse kasuliku töö osa üldises energeetilises efektis on  $(475/572) \cdot 100 = 83\%$ .

Elektrienergia tootmisel vesinik-hapnikelemendis on tegelik kasutegur siiski väiksem, kui 83%. Seotud energia arvel hajub paratamatult ümbrusesse  $\Delta H - \Delta G = -97 \text{ kJ}$  energiat.

#### 4. Reaktsioonide võimalikkuse hindamine.

Keemiline reaktsioon on võimalik, kui reageerivad ained omavad keemilist afiinsust (sugulust). Keemilise afiinsuse olemasolu näitab maksimaalse kasuliku töö positiivne ehk Gibbsi energia muudu negatiivne väärtus. Järelikult reaktsioon on võimalik, kui ta põhjustab süsteemi Gibbsi energia vähenemist, s.t. kui  $\Delta G < 0$ . Kui reaktsioonivõrrandi põhjal tehtud arvutus näitab  $G$  kasvu, siis võib kindlalt väita, et see reaktsioon pärisuunas ei kulge. Antud reaktsioon võib kulgeda aga vastassuunas, sest sellel juhul on  $G$  vähenemise nõuded täidetud.

$$\text{Vastavalt võrrandile } \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (17)$$

on  $\Delta G$  väärtus sõltuv esiteks entalpiafaktorist  $\Delta H$  ja teiseks entroopiafaktorist  $T \cdot \Delta S$ . Võrrandi liikmete  $\Delta H$  ja  $T \cdot \Delta S$  märgid on erinevad, sest tegemist on teatavas mõttes vastandlike teguritega. Vastavalt võrrandile (17) võtab  $\Delta G$  arvesse kahte protsesside suunda reguleerivat tendentsi: suundumist entalpia (energia) miinimumi ja entroopia maksimumi poole.

Entalpiafaktori määrab isobaarilise reaktsiooni soojusefekt  $\Delta H = q_p$ . Eksotermilise reaktsiooni teostamiseks on rohkem võimalusi, võrreldes endotermilise reaktsiooniga, sest  $\Delta H$  negatiivne väärtus aitab kaasa

negatiivse  $\Delta G$  kujunemisele.  $\Delta H$  negatiivne väärtus näitab, et reaktsioonis on ülekaalus keemiliste sidemete tekkimise tendents, nõrkade sidemete asendumine tugevamate sidemetega, aineosakeste liitumine suuremateks osakesteks, täiendavate struktuuride tekkimine.

Entroopiafaktori märk sõltub gaasiliste ainete hulgast reaktsiooni lähteainetes ja saadustes. Suurusel  $\Delta S$  on sama märk, mis ruumalaefektil  $\Delta V$ . Reaktsiooni ruumalaefekti  $\Delta V$  (samuti kui entroopiaefekti  $\Delta S$ ) saame, kui reaktsiooni saaduste ruumalast (koguentroopiast) lahutame lähteainete ruumala (entroopia). Reaktsiooni võimalikkuse seisukohalt on eeliseid gaaside suurema eraldumisega toimuvatel reaktsioonidel, kus  $\Delta S > 0$ .  $\Delta S$  positiivne väärtus näitab osakeste lagunemistendentsi, nimelt suurte molekulide ja agregaatide lagunemist väiksemateks osakesteks, keemiliste sidemete arvu ja tugevuse vähenemist, struktuuride lagunemist.

Entalpiafaktori tähtsus  $\Delta G$  märgi määramisel on suurem madalatel ja mõõdukatel temperatuuridel, samuti nendel juhtudel, kui entroopia muutub reaktsioonis vähe. Viimaste reaktsioonide hulka kuuluvad need, milles gaasiliste ainete moolide arv ei muutu või gaasilisi aineid reaktsioonis ei osale. Vastupidiselt ülalöeldule on entroopiafaktori mõju suurem kõrgetel temperatuuridel, kus ka  $\Delta S$  on suurem.

Järeldused reaktsioonide võimalikkuse kohta esitame kokkuvõtlikult tabelis 1.

**Tabel 1.**

Faktori märk		Järeldus reaktsiooni võimalikkuse kohta	Näiteid
$\Delta H$	$T \cdot \Delta S$		
-	+	alati võimalik	orgaaniliste ainete põlemine
+	-	ei ole võimalik	$3\text{Cl}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NCl}_3$ $\text{Cl}_2 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_2$
-	-	võimalik peamiselt mõõdukatel T-del	$3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$
+	+	võimalik eeskätt kõrgetel T-del	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

Keemiliste reaktsioonide praktilisel kasutamisel tuleb lisaks termodünaamikale arvestada veel reaktsioonide kineetikat. Et saaksime reaktsiooni teostada peab termodünaamiliselt võimalik reaktsioon olema küllalt kiire. Reaktsioonide kiirendamiseks saab kasutada katalüsaatoreid, mõningatel juhtudel aitab ka temperatuuri tõstmine. Kui aga reaktsioon on termodünaamiliselt võimatu ( $\Delta G > 0$ ), ei suuda teda käivitada ükski katalüsaator.

Uuritava reaktsiooni  $\Delta G$  väärtust saab leida võrrandist (17) soojusefekti ja entroopiaefekti kaudu. Võib kasutada ka termodünaamiliste suuruste tabelites toodud ühendite tekkereaktsioonide standardseid Gibbsi energiasid  $\Delta G_{f,298}^0$ . Viimastest suurustest leitakse  $\Delta G$  väärtus reaktsioonivõrrandist lähtudes.

### Näide 5.

Ahju kütmisel tuleb arvestada küttekoldes ja lõõrides toimuvat pöörduvat reaktsiooni  $C(t) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2 CO(g)$ . Mis suunas see reaktsioon kulgeb temperatuuril alla  $500^{\circ}C$ ? Millisel temperatuuril muutub reaktsiooni suund vastupidiseks esialgsele? Pärisuunalise reaktsiooni soojusefekti  $\Delta H = 172,5$  kJ ja entroopiaefekti  $\Delta S = 175,5$  J/K lugeda temperatuurist sõltumatuks.

#### Lahendus.

1. Reaktsiooni suuna määramise  $\Delta G$  väärtuse leidmise teel temperatuuril

$$T = 500 + 273 = 773 \text{ K}$$

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 172\,500 - 773 \cdot 175,5 = 84\,750 \text{ J}$ . Et arvatud  $\Delta G$  on positiivne, siis ei kulge pärisuunaline, kuid kulgeb vastassuunaline reaktsioon. Seetõttu on toodud reaktsiooni tasakaal nihutatud vasakule.

2. Ülaltoodud  $\Delta G$  võrrandist on näha, et temperatuuri tõustes  $\Delta G$  väheneb. Mingil temperatuuril  $T_1$  muutub  $\Delta G$  võrdseks 0-ga ja veelgi kõrgemal  $T$ -negatiivseks.  $T_1$  on reaktsiooni suuna muutumise temperatuur, mille leiame valemist

$$\Delta H - T_1 \cdot \Delta S = 0,$$

millest

$$T_1 = 172\,500 / 175,5 = 983 \text{ K}.$$

Alates temperatuurist  $983 \text{ K} = 710^{\circ}C$  hakkab ülaltoodud pöörduv reaktsioon kulgema peamiselt pärisuunas. Seega tekib küttekolde keskel, kui  $T$  on suurem kui  $983 \text{ K}$  palju CO-d, mis sattudes lõõridesse ja korstnasse laguneb, moodustades  $CO_2$  ja C (tahma kujul).

### Näide 6.

Kas on võimalik standardtingimustes ( $25^{\circ}C$  ja  $1 \text{ atm}$ ) saada vedelat metanooli vesinikust ja süsinikoksiidist? On antud tekkereaktsiooni standardsed Gibbsi energiad  $CH_3OH$ -l  $\Delta G_{f,298}^{\circ} = -166,3$  ja  $CO$ -l  $\Delta G_{f,298}^{\circ} = -137,3$  kJ/mol.

#### Lahendus.

Reaktsiooni  $CO(g) + 2 H_2(g) \rightarrow CH_3OH (v)$  standardse Gibbsi energia muudu saame, kui saaduse  $\Delta G_f^{\circ}$  väärtusest lahutame lähteainete  $\Delta G_f^{\circ}$  väärtused.

Arvestades, et lihtainetel on  $\Delta G_f^{\circ}$  võrdne 0-ga, leiame

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_f^{\circ}(CH_3OH) - \Delta G_f^{\circ}(CO) = -166,3 - (-137,3) = -29 \text{ kJ}.$$

Seega on  $CH_3OH$  saamine standardtingimustes termodünaamiliselt võimalik.

## 5. Tingimuste mõju keemilisele tasakaalule.

Eespool tõdesime, et keemiline tasakaal on süsteemi niisugune olek, kus reaktsiooni lähteainete ja saaduste kontsentratsioonid ei muutu, sest pärisuunalise reaktsiooni kiirus on võrdne vastassuunalise reaktsiooni kiirusega. Et tasakaal ei ole tingitud reaktsiooni lakkamisest, vaid kahe teineteisele vastupidise reaktsiooni kiiruse võrdsustumisest, siis on keemiline tasakaal dünaamiline. Kui välisteguri toimel muutub ühe reaktsiooni kiirus, siis on tasakaal sellega rikutud. Ainete kontsentratsioonide muutumise tõttu

hakkab muutuma ka teise reaktsiooni kiirus. Lõpuks saavad reaktsioonide kiirused jälle võrdseteks ning saabub uus tasakaaluolek, mis on esialgse tasakaaluoleku suhtes nihkunud. Tasakaalu nihke all mõistame ühe reaktsiooni ajutisest ülekaalust teise suhtes tingitud kontsentratsioonide muutumist.

Le Chatelier' printsiip. Prantsuse teadlane H. Le Chatelier' sõnastas 1884. a. dünaamilise tasakaalu printsiibi: kui mingi välismõju (temperatuuri, rõhu või kontsentratsiooni muutmine) rikub keemilist tasakaalu, kulgevad süsteemis selle mõju tagajärgi vähendavad reaktsioonid, mis viivad süsteemi üle uude tasakaaluolekusse.

Teeme mõned järeldused Le Chatelier' printsiibist.

**1.** Reageeriva aine täiendava hulga sisseviimine süsteemi nihutab tasakaalu selle aine suurema ärakasutamise suunas, mistõttu väheneb teiste reageerivate ainete kontsentratsioon ja suureneb saaduste kontsentratsioon. Mingi aine eemaldamisel tasakaalus olevast süsteemist nihkub keemiline tasakaal selle aine suurema tekkimise suunas. Need järeldused tulenevad ka tasakaalukonstandi väärtuse püsivuse nõudest, mida käsitleti eespool.

**2.** Rõhu suurendamine nihutab tasakaalu suunas, kus süsteemi ruumala (gaasiliste ainete moolide arv) reaktsiooni toimumise tulemusena väheneb. Rõhu vähenemisel nihkub tasakaal vastassuunas. Näiteks tasakaalulisele süsteemile



mõjuva rõhu suurenedes suureneb  $\text{NH}_3$  kontsentratsioon, mistõttu  $\text{NH}_3$  tööstuslik süntees toimub kõrgetel rõhkudel (200 - 400 atm).

Kui gaasiliste ainete hulk reaktsioonis ei muutu ( $\Delta n = 0$ ) või kui reaktsioonis ei osale gaasilisi aineid, ei nihuta rõhu muutumine oluliselt keemilist tasakaalu.

**3.** Temperatuuri tõustes nihkub tasakaal endotermilise reaktsiooni ( $\Delta H > 0$ ) korral saaduste tekkimise suunas, eksotermilise reaktsiooni ( $\Delta H < 0$ ) korral aga vastupidises suunas. Kuna  $\text{NH}_3$  sünteesireaktsioon (21) on eksotermiline ( $\Delta H_{298}^0 = -92,2 \text{ kJ}$ ), saadakse suuremad  $\text{NH}_3$  saagised mittekõrgetel temperatuuridel (300 - 400<sup>o</sup>C).

Temperatuuri muutumine mõjutab reaktsiooni tasakaalukonstandi väärtust. Seda mõju arvestab diferentsiaalvõrrand

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (22)$$

milles  $\Delta H$  tähistab reaktsiooni soojusefekti ja  $R$  gaasikonstanti. Võrrandi vasakul poolel on  $\ln K$  tuletis temperatuuri järgi. Võrrandist (22) tuleneb, et temperatuuri tõstmine suurendab  $K$  väärtust (kui  $\Delta H > 0$ ) ja vähendab seda (kui  $\Delta H < 0$ ). See on kooskõlas eespoolt toodud järeldusega temperatuuri mõju kohta tasakaalu asendile.

Pöörduva reaktsiooni (5) tasakaalukonstandi sõltuvust temperatuurist iseloomustab tabel 2.

**Tabel 2.**

Temperatuur, K	Tasakaalukonstant
298	0,148
400	51,3
500	1560
600	13400

Arvutusteks sobib võrrandi (22) integreerimisel saadud avaldis

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (23)$$

milles  $K_1$  ja  $K_2$  on tasakaalukonstandi väärtused temperatuuridel  $T_1$  ja  $T_2$  ning  $\Delta H$  on antud temperatuurivahemikus konstantne.

### Näide 7.

Arvutada reaktsiooni (21) tasakaalukonstant 500 K juures, kui temperatuuril 298 K on  $K = 6 \cdot 10^5$ .  $\text{NH}_3$  standardne tekkeentalpia on  $\Delta H_{f,298}^0 = -46,1$  kJ/mol.

#### Lahendus.

Leiame reaktsiooni (21) soojusefekti

$$\Delta H_{298}^0 = -2 \cdot 46,1 = -92,2 \text{ kJ.}$$

Tasakaalukonstandi arvutame võrrandi (23) abil

$$\ln K(500) = \ln K(298) + \frac{\Delta H_{298}^0}{R} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{500} \right)$$

Asendame viimases avaldises teadaolevad suurused, kusjuures arvestame et

$$\ln K(298) = \ln 6 \cdot 10^5 = 13,30$$

$$\text{Leiame } \ln K(500) = 13,30 - \frac{92200}{8,31} (0,00336 - 0,0020) = 13,30 - 15,03 = -1,73$$

ja  $K(500) = 0,18$ .

Temperatuuri tõustes tasakaalukonstandi väärtus väheneb ja sellest tulenevalt väheneb ka  $\text{NH}_3$  saagis. Siiski ei saa tööstuslikul sünteesil kasutada madalaid temperatuure, sest sel juhul oleks reaktsiooni kiirus väga väike.

## 6. Keemilise tasakaalu arvutusi.

Arvutuste eesmärgiks on reaktsiooni võimaliku saagise, aine lagunemis- või muundumisastme ja teiste analoogiliste suuruste määramine. Arvutustel lähtutakse tavaliselt tasakaalukonstandist.

Tasakaalukonstanti  $K$  on lihtne arvutada, kui on teada standardne Gibbsi energia muut antud reaktsioonis:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K. \quad (24)$$

Toodud võrrandist saab leida K väärtust mistahes temperatuuril, kui on teada sellel temperatuuril  $\Delta G^0$  väärtus.  $\Delta G^0$  arvutamisest oli juttu punktis 4.

Mõnede gaasireaktsioonide Gibbsi energia muudud ja tasakaalukonstandid temperatuuril 298 K on toodud tabelis 3.

**Tabel 3.**

REAKTSIOON	$\Delta G^0$ , kJ	K
$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$	173,2	$4,3 \cdot 10^{-31}$
$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$	37,0	$3,2 \cdot 10^{-7}$
$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	-32,9	$6,0 \cdot 10^5$
$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$	-142,0	$7,9 \cdot 10^{24}$
$CH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O$	-800,8	$\approx 10^{140}$

Mingi reaktsiooni standardset Gibbsi energiat  $\Delta G^0$  ja seega ka tasakaalukonstanti saab leida teiste sobivalt valitud reaktsioonide  $\Delta G^0$  väärtustest. Arvutusvõtte põhineb reaktsioonide Gibbsi energiatega aditiivsusel (summeritavusel). Kui näiteks reaktsioonide 1 ja 2 võrrandite liitmisel saame 3. reaktsiooni võrrandi, siis reaktsioonide Gibbsi energiad seob sama seaduspärasus:

$$\Delta G^0_3 = \Delta G^0_1 + \Delta G^0_2$$

Võrrandi (24) põhjal võib  $\Delta G^0$ -de asemele kirjutada tasakaalukonstantide logaritmid

$$-RT \ln K_3 = -RT \ln K_1 - RT \ln K_2 \quad \text{ehk} \quad \ln K_3 = \ln K_1 + \ln K_2 = \ln(K_1 \cdot K_2).$$

Logaritmidest vabanemisel saame  $K_3 = K_1 \cdot K_2$

Tasakaalukonstandi avaldis koostatakse ainete tasakaalukontsentratsioonidest. Seejuures võib kasutada ka teisi kontsentratsiooniga seotud suurusid. Tuleb eristada homogeenseid ja heterogeenseid reaktsioone. Homogeensete hulka kuuluvad gaaside või lahustunud ainete vahelised reaktsioonid. Heterogeensed reaktsioonid toimuvad eri faasides olevate tahkete või vedelate ainete osavõtul.

### a) Homogeensed reaktsioonid

Gaasireaktsioonide tasakaalukonstant avaldatakse enamasti reaktsioonis osalevate gaaside osarõhkude kaudu.

Näiteks HI tekkereaktsiooni (10) puhul on tasakaalukonstant

$$K_p = \frac{p^2(\text{HI})}{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{I}_2)} \quad (25)$$

Valemis tähistab  $p$  tasakaalulist osarõhku, kusjuures sulgudes on märgitud vastava aine valem.

Osarõhkude asemel võib kasutada ka ainete molaarseid kontsentratsioone. Sellel juhul on tasakaalukonstant

$$K_c = \frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)} \quad (26)$$



Mingi aine osarõhu  $p_i$  ja kontsentratsiooni  $c_i$  vahelise seose saame ideaalgaasi võrrandist  $p_i V = n_i RT$

Moolide arvu  $n_i$  ja ruumala  $V$  suhte asendamisel  $c_i$  -ga leiame

$$p_i = c_i RT \quad (27)$$

Avaldise (27) põhjal on võimalik tasakaalukonstandist  $K_p$  arvutada  $K_c$  ja vastupidi.

Pöörduv protsess (10) toimub gaaside moolide arvu muutuseta ( $\Delta n = 0$ ).

Tasakaalukonstandi avaldises on sellel korral kontsentratsioonide (osarõhkude) astmenäitajate summa lugejas ja nimetajas ühesugune. Järelikult, kui gaasireaktsioonis on  $\Delta n = 0$ , ei sõltu tasakaalukonstandi väärtus kontsentratsiooni väljendusviisist ( $K_p = K_c$ ) ja temal puudub mõõtühik.

Moolide arvu muutuseta gaasireaktsioonide korral ei ole vajadust märkida indeksit  $K$  juurde ja tasakaalukonstanti võib kirjutada üldistatud kujul

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

Nurksulgudega märgitakse ka moolide arvu, moolimurdu, molaarset kontsentratsiooni, osarõhku või mõnda teist keemilist koostist väljendavat suurust.

Palju on keemilisi reaktsioone, milles moolide arv muutub ( $\Delta n \neq 0$ ). Erineval viisil avaldatud tasakaalukonstandid on sellel juhul erineva väärtuse ja dimensiooniga.

Näiteks pöörduva protsessi (5) puhul on

$$K_p = \frac{p^2(\text{NO}_2)}{p(\text{N}_2\text{O}_4)} \quad (28)$$

Tasakaalukonstandist  $K_p$  saab arvutada lähteaine  $\text{N}_2\text{O}_4$  dissotsiatsiooniastet  $\alpha$ .  $\alpha$  näitab, milline osa lähteaine molekulidest on dissotsieerunud. Olgu reaktsiooniks võetud 1 mol  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Dissotsiatsiooni tõttu moodustub  $2\alpha$  mol  $\text{NO}_2$  ja jääb järele  $1 - \alpha$  mol  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

Gaasi osarõhk  $p_i$  on üldrõhu  $P$  ja moolimurru  $x_i$  korrutis:  $p_i = x_i \cdot P$ . Moolimurru avaldame aine moolide arvu ja moolide koguarvu suhte kaudu. Antud juhul on moolide koguarv  $1 + \alpha$ . Seega osarõhud võrduvad

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot P \quad \text{ja} \quad p(\text{NO}_2) = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \cdot P$$

Asendades osarõhud avaldises (28) saame

$$K_p = \frac{4\alpha^2 \cdot P}{(1+\alpha)(1-\alpha)} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P$$

Asendades osarõhud avaldises (28) saame

$$K_p = \frac{4\alpha^2 \cdot P}{(1+\alpha)(1-\alpha)} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot P \quad (29)$$

Võrrandist (29) saab avaldada

$$a = \left( \frac{K_p}{K_p + 4P} \right)^{1/2} \quad (30)$$

Viimasest avaldisest (30) on näha, et rõhu  $P$  suurenemine põhjustab dissotsiatsiooniastme  $\alpha$  vähenemist.

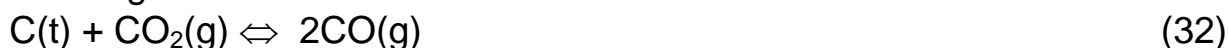
Lahustes toimuvate pöörduvate protsesside korral kasutatakse molaarsete kontsentratsioonide kaudu avaldatud tasakaalukonstante  $K_c$ . Näiteks etülestri (e) hüdroolüüsil tekib pöörduvas protsessis etanool (a) ja etaanhape (h). Järelikult

$$K_c = \frac{c(a) \cdot c(h)}{c(e) \cdot c(H_2O)} \quad (31)$$

Lahjendatud vesilahuses on  $c(H_2O)$  püsiv ja teda võib viia võrrandi vasakule poole ja ühendada tasakaalukonstandiga.

### a) Heterogeensed reaktsioonid.

Heterogeense reaktsiooni näiteks on



Avaldame tasakaalukonstandi osarõhkude kaudu

$$K'_p = \frac{p^2(CO)}{p(C) \cdot p(CO_2)}$$

$p(C)$  on aururõhk söe pinnal. Antud temperatuuril on aururõhk konstantne suurus. Et  $p(C)$  ei sõltu aine hulkadest ja tasakaalu asendist, on otstarbekohane viia ta tasakaalukonstandi  $K'_p$  juurde (sest viimane oleneb ka ainult temperatuurist). Arvestades öeldut saame

$$K_p = \frac{p^2(CO)}{p(CO_2)} \quad (33)$$

Heterogeense reaktsiooni korral sisaldab tasakaalukonstandi avaldis ainult tervikuna gaasifaasis olevate ainete osarõhkusid (kontsentratsioone). Reaktsioonis osalevaid tahkeid ja vedelaid aineid tasakaalukonstant arvesse ei võta, sest nende ainete hulk tasakaalule mõju ei avalda.

Vaatleme  $CaCO_3$  lagunemisreaktsiooni (vt. võrrand (3)). Antud juhul sisaldab tasakaalukonstandi avaldis ainult ühe aine osarõhku:  $K_p = p(CO_2)$ . Seega  $CaCO_3$  pöörduva lagunemisreaktsiooni korral on püsival temperatuuril  $p(CO_2)$  samuti püsiv suurus. Seda suurust nimetatakse  $CaCO_3$  dissotsiatsioonirõhuks, sest ta näitab  $CaCO_3$  spontaanse lagunemise algust.

### Näide 8.

Arvutada pöörduva protsessi  $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$  päri- ja vastassuunalise reaktsiooni tasakaalukonstandid, kui tekkereaktsioon Gibbsi energia  $\Delta G_f^0$  väärtused on  $NO_2$ -l 52,29 ja  $N_2O_4$ -l 99,68 kJ/mol.

Lahendus.

Pärisuunalise reaktsiooni Gibbsi energia muut  $\Delta G_1^0 = 99680 - 2 \cdot 52290 = -4900 \text{ J/mol}$ . Sellest leiame tasakaalukonstandi

$$\log K_p^{\cdot} = -\frac{\Delta G_1^0}{2,3 \cdot RT} = \frac{4900}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298} = 0,8587 \quad \text{ja} \quad K_p^{\cdot} = 7,22 \text{ atm.}$$

Vastassuunalise reaktsiooni jaoks  $\Delta G_2^0 = 2 \cdot 52290 - 9968 = 4900 \text{ J/mol}$ , millest saame reaktsiooni tasakaalukonstandi

$$\log K_p^{\cdot\cdot} = -\frac{\Delta G_2^0}{2,3 \cdot RT} = -\frac{4900}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298} = -0,8587 \quad K_p^{\cdot\cdot} = 0,1385 \text{ atm}^{-1}.$$

Märgime, et  $\Delta G_1^0 = -\Delta G_2^0$  ja  $K_p^{\cdot} = 1/K_p^{\cdot\cdot}$

### Näide 9.

$\text{NH}_3$  sünteesireaktsioonis moodustus lähteainetest  $\text{N}_2$  ja  $\text{H}_2$  temperatuuril  $500^\circ \text{C}$  tasakaaluline segu, mille koostis oli  $0,5 \text{ M NH}_3$ ,  $0,25 \text{ M H}_2$  ja  $0,25 \text{ M N}_2$ . Arvutada tasakaalukonstandid  $K_c$  ja  $K_p$  ning lähteainete algkontsentratsioonid.

Lahendus.

Antud molaarsetest kontsentratsioonidest arvutame  $K_c$

$$K_c = \frac{0,5^2}{0,25 \cdot 0,25^3} = 64 \text{ M}^{-2}$$

Teise tasakaalukonstandi leidmiseks asendame molaarsed kontsentratsioonid jagatisega  $p_i/RT$ .

$$K_c = \frac{p^2(\text{NH}_3) \cdot RT \cdot (RT)^3}{(RT)^2 \cdot p(\text{N}_2) \cdot p^3(\text{H}_2)} = K_p \cdot (RT)^2$$

$$\text{Seega } K_p = \frac{K_c}{(RT)^2} = \frac{64}{(0,082 \cdot 773)^2} \frac{\text{mol}^2 \text{K}^2}{\text{M}^2 \cdot \text{atm}^2 \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{K}_2}; \quad K_p = 0,0159 \text{ atm}^{-2}.$$

Algkontsentratsioonid leiame reaktsioonivõrrandi põhjal:  $0,5 \text{ mol NH}_3$  tekkimiseks kulus  $0,25 \text{ mol N}_2$  ja  $0,75 \text{ mol H}_2$ . Järelikult on algkontsentratsioonid  $\text{N}_2$ -l  $0,5 \text{ M}$  ja  $\text{H}_2$ -l  $1 \text{ M}$ .

### Näide 10.

Millises moolide vahekorras on  $\text{CO}$  ja  $\text{CO}_2$  tasakaaluprotsessis  $\text{FeO}(t) + \text{CO}(g) \rightleftharpoons \text{Fe}(t) + \text{CO}_2(g)$ , kui tasakaalukonstant temperatuuril  $1370^\circ \text{C}$  on  $3,9$ ?

Lahendus.

Koostame tasakaalukonstandi avaldise osarõhkude ja seejärel mooliprotsentide kaudu

$$K_p = \frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO})} = \frac{x}{100-x} = 3,9.$$

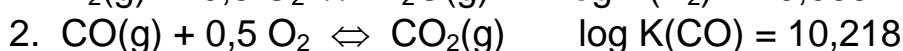
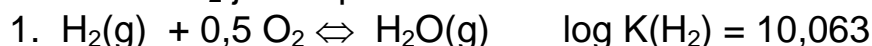
Leiame  $x = 79,6 \%$ . Seega  $\text{CO}$  ja  $\text{CO}_2$  on vahekorras  $20,4/79,6 \approx 1/4$ .

## Näide 11.

Leida võrdsete ruumalade süsinikoksiidi ja veeauru reageerimisel 1000 K juures tekkinud vesiniku hulk mooliprotsentides. On antud  $H_2$  ja CO põlemisreaktsioonide tasakaalukonstantide logaritmid vastavalt  $\log K(H_2) = 10,063$  ja  $\log K(CO) = 10,218$ .

### Lahendus.

Et arvutada  $H_2$  hulka, tuleb leida pöörduva protsessi  $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$  tasakaalukonstant. Lähteandmetena kasutame  $H_2$  ja CO põlemisreaktsioonide tasakaalukonstante



Uuritava reaktsiooni võrrandi saamiseks tuleb 2. reaktsioonivõrrandist lahutada 1. võrrand. Sama tehet kasutades saame leida uuritava reaktsiooni tasakaalukonstandi logaritmi

$\log K = \log K(CO) - \log K(H_2) = 10,218 - 10,063 = 0,155$ . Seega  $K = 1,43$ .

Koostame tasakaalukonstandi avaldise 
$$K = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$$

Kuna moolide arv reaktsioonis ei muutu, võib kasutada suvalist kontsentratsiooni väljendusviisi. Tähistades  $x$ -ga  $H_2$  mooliprotsendi ja arvestades, et reaktsiooni alguses on lähteaineid CO ja  $H_2O$  võrdselt 50 %, saame tasakaalukonstandi avaldise kujul

$$K = \frac{x \cdot x}{(50-x)(50-x)} = \frac{x^2}{(50-x)^2}$$

Järelikult  $x/(50-x) = \sqrt{1,43} \approx 1,2$  ja  $x = 27,3$  %.

Tasakaalu korral on süsteemis seega 27,3 mooliprotsenti vesinikku.

## KIRJANDUST

1. U. Palm, V. Past "Füüsikaline keemia". Tallinn 1974.
2. R. J. Gillespie jt. "Chemistry". New York, 1987.
3. P. W. Atkins "General Chemistry". New York, 1989.
4. K. W. Whitten jt. "General Chemistry". 1988.
5. H. Karik, V. Past. Keemilised elemendid, ühendid & reaktsioonid. Süvakursus XI-XII.kl. Tallinn. Koolibri 1996.