

Rerum Naturalium Fragmenta No. 229

Török Irén

Az egyensúlyra vezető kémiai
folyamatok és alkalmazásuk a
vegyiparban, I.

Budapest
1964

.

Rerum Naturalium Fragmenta

Jaskó Sándor szerkesztése:

Budapest XII., Határőr út 7

Az egyensúlyra vezető kémiai folyamatok és alkalmazásuk a vegyiparban, I.

Török Irén

A természettudományok területén az elméleti fejlődést követi a jelenségek gyakorlati hasznosítása. Így a kémiában is.

Minden bizonnyal az ősember figyelmét is felkeltették a körülötte lezajló események, s a jelenségeket már ő is figyelemre méltatta. Az ember tudása gyarapodott, elemezte a jelenségeket, belőlük következtetéseket vont le, törvényszerűségeket állapított meg, törvényeket alkotott. Így alakult ki a tudomány, különösképpen a természettudomány, amelynek egyik ága a kémia tudománya.

Nincs még 200 éve, hogy a vegyészet fejlődésnek indult, és nem sokkal több, mint 100 éve, hogy a civilizált országokban a vegyészet üzemi méretből iparrá fejlődött, hogy aztán nagyipar legyen belőle.

A világ ipari termelésének igen nagy része ma már a vegyiparra esik. Ebben pedig döntően hatott a kémiai tudomány rohamos fejlődése.

A vegyipari üzemek mindegyike kísérleti laboratóriumot tart fenn, ahol kísérleteznek, vizsgálnak, hogy minél egyszerűbben, minél olcsóbban, minél ésszerűbben minél több anyagot tudjanak előállítani. S itt találkozik az elmélet a gyakorlattal, hogy a kettő összekapcsolódjék. Elmélet és gyakorlat egymástól elválaszthatatlan.

Hogy pedig kellő képzettséggel rendelkező fiatal munkaerő álljon rendelkezésre, annak mutatkoznia kell már az iskolai oktatásban is, főként a középiskolai oktatásban. Ezt célozza az 5+1-es tanítási rendszer, ami azt jelenti, hogy hetenként egy napig pl. mi kémiai gyakorlati oktatásban veszünk részt, így lesz belőlünk kémiai szakmunkaerő. Ennek az az előnye, hogy nemcsak elméleti kiképzésben van részünk, nemcsak elméleti tudásunk lesz, amikor a középiskolából kikerülünk, hanem gyakorlati tapasztalatokkal is fogunk rendelkezni.

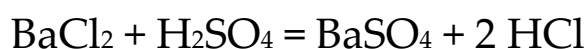
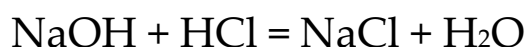
Így tanítanak most már az egyetemeken is: összefonva az elméletet a gyakorlattal, egyik kiegészítője a másiknak. Feltételezem az elméletet: kikísérletezem gyakorlatilag. Ennek érdekében, ennek az elvnek szolgál alapul a kémiai versenydolgozatok tárgyainak kiválasztása: egy témának elméleti kidolgozása és ennek gyakorlati alkalmazása és ennek részletes kifejtése.

Több munkaerőre – és jól képzettekre – van szükség, mert többet és jobbat termelni annál is inkább szükséges, mert a szocialista országokban a dolgozó tömegek igénye egyre nagyobb lesz. Ez a megállapítás különösen áll a vegyipar területén.

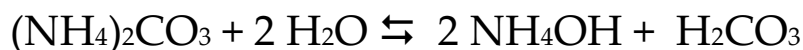
Most pedig dolgozatom tárgyára térek!

I. Kétirányú és megfordítható folyamatok.

A kémiai folyamatok egy része egy irányban megy végbe. Pl.



A kémiai folyamatok másik része pedig megfordítható, ami azt jelenti, hogy a keletkezett anyagok vissza is alakulhatnak. Az oda- és visszaalakulás egyidejűleg folyik. Pl.



A vegyi folyamatok nagy része megfordítható, ezért foglalkozik ezekkel oly sok tanulmány, ezért van ezeknek oly nagy jelentőségük.

Ha a kémiai reakciókat vizsgáljuk, szorosan véve mindegyik megfordítható bizonyos körülmények között. Ugyanígy vesszük a megfordítható folyamatokat is, ezeknél is meghatározott körülményeket veszünk figyelembe, ti. az egyensúly könnyen eltolódhat oly mértékben, hogy szinte már egyirányúvá válik a folyamat. A megfordítható folyamatoknak komoly elmélete van. Ennek ismerete feltétlenül szükséges a továbbiak megértéséhez.

II. A reakciósebesség vizsgálata.

Induljunk ki a következő egyenletből:



A reakciósebesség az egyenletes mozgás sebességéhez hasonlítható. Az utat az anyagok koncentrációival helyettesítjük és ezt kell megszorozni a K sebességi állandóval, amelynek értéke azonos körülmények között állandó, tehát

$$v = k \cdot [A]^n \cdot [B]^m \cdot [C]^l$$

v csak a pillanatnyi sebességet mutatja, a sebesség véges időtartamra integrálszámítással kiszámítható.

Ha a felírt egyenletet vizsgáljuk, a következőt tapasztaljuk: a folyamat kezdetén az elegyben csupán etilalkohol és ecetsavmolekulák vannak jelen. Ezek, ha elég nagy a koncentrációjuk arra, hogy meginduljon a reakció, vagyis a molekulák összeütkezhetnek egymással, akkor a metilalkoholból és az ecetsavból metilacetát-molekulák keletkeznek.

Eleinte ez gyorsan megy végbe, mert a metilalkohol, ill. ecetsavmolekulák száma nagy, viszont a metilacetát és víz koncentrációja oly kicsiny, hogy alig találkoznak. A visszaalakulás nem számottevő, későbbi időpontban vizsgálva a reakcióelegyet azt tapasztaljuk, hogy a metilalkohol és ecetsavmolekulák ütközése kisebb mértékű, ugyanakkor a metilacetát és vízmolekulák nagyobb koncentrációban vannak jelen. Egy pillanatnyi állapotot kiragadva a reakciósebességek a következőképpen alakulnak:

$$v_1 = k_1 \cdot [\text{CH}_3\text{OH}] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

$$v_2 = k_2 \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

Egy bizonyos idő elteltével a reakcióelegy vizsgálatakor azt tapasztaljuk, hogy mindkét oldalon szereplő anyagok sebessége egyenlő. Tehát

$$v_1 = v_2$$

$$k_1 \cdot [\text{CH}_3\text{OH}] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}] = k_2 \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

s ez egyenlet rendezve:

$$k_1 / k_2 = [\text{CH}_3\text{COOH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}] / [\text{CH}_3\text{OH}] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

A k_1 és k_2 sebességi állandók értéke adott hőmérsékleten állandó és független a koncentrációktól, ezért hányadosuk is állandó. A hányadost k_c -nek nevezzük el, mivel az egyenlet másik oldalán a reakcióban résztvevő anyagok koncentrációjával számoltunk. Ez a k_c az illető reakció jellemző adata, az ún. egyensúlyi állandó, tehát ebben a reakcióban:

$$k_c = [\text{CH}_3\text{COOH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}] / [\text{CH}_3\text{OH}] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

Ez az egyenlet a tömeghatás törvényét fejezi ki, de ugyanezt kapjuk, ha egy másik gondolatmenetet követünk. A valószínűségi számításnak azt a tételét kell felhasználni, hogy egymástól független történések egyidejű megvalósulásainak valószínűsége egyenlő mindegyikük valószínűségének szorzatával.

Kémiai reakciók végbemeneteléhez szükséges a részecskék ütközése, vagy a tér egy bizonyos részében való jelenléte egy és ugyanazon időben. Az hogy valamely anyag ilyen helyzetbe kerül, egyenesen arányos a koncentrációjával, tehát

$$w_a = a [A] \quad w_b = b [B]$$

Az összes ütközések száma:

$$u = w_a \cdot w_b = a [A] \cdot b [B]$$

De nem minden ütközés sikeres, hanem csak egy tört rész, amit α -val jelölünk, így a reakció sebesség:

$$v = \alpha \cdot u = \alpha \cdot w_a \cdot w_b = \alpha \cdot a [A] \cdot b [B]$$

Az állandókat egy állandóba (k) foglaljuk össze, a másik oldalra ugyanígy levezetve a kettő hányadosa megadja a tömeghatás törvényét.

A tömeghatás törvénye tehát kimondja: megfordítható reakcióknál egyensúly esetén az egymásra ható és a keletkezett anyagok megfelelő hatványon vett koncentrációi szorzatának viszonya állandó hőmérsékleten állandó. Ez az ún. egyensúlyi állandó. Egészen általánosan felírva:

$$aA_1 + bA_2 + cA_3 + \dots \rightleftharpoons kB_1 + lB_2 + mB_3 + \dots$$

$$K_c = ([B_1]^k \cdot [B_2]^l \cdot [B_3]^m \dots) / ([A_1]^a \cdot [A_2]^b \cdot [A_3]^c \dots)$$

Ezzel kapcsolatban még tisztázni keli a koncentráció megadásának módját.

Kémiai koncentrációkban kell számolni, ezt úgy kapjuk meg, hogy megnézzük hányszor van meg az illető anyag gramm-molekulasúlynyi mennyiségében az adott mennyiség, a koncentrációkat megfelelő hatványon kell venni, vagyis ha több molekulája szerepel az anyagnak a reakcióban, ahány reagál annyiadik hatványra kell emelni a kémiai koncentráció értékét.



Jelen van 40 g metilalkohol, a számítás a következő:

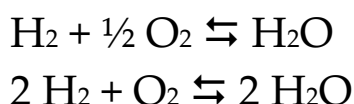
metilalkohol gramm-molekula súlya 32 g

metilalkohol jelen van 40 g
 kémiai koncentráció 1,25

b) $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HJ}$
 HJ gramm-molekula súlya 128 g
 HJ jelen van 256 g
 kémiai koncentráció $2^2 = 4$

Az egyensúlyi koncentrációkat a molekulasúly és az egyensúly beálltakor jelenlevő mennyiségek hányadosa adja meg.

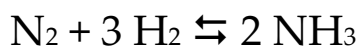
A tömeghatás törvényének felírásánál figyelembe vesszük még azt, hogy az egyenletet tetszés szerint írhatjuk fel, így az egyensúlyi állandó értéke különböző lehet, megállapodás szerint szem előtt tartjuk azt, hogy az egyenletet balról jobbra olvasva exoterm folyamatot kapjunk, ha megfordítva írjuk, az egyensúlyi állandó reciprokl értékét kapjuk. Ezenkívül attól is függ, hogy a sztöchiometriai számítás alapjául melyik anyagot vesszük. Pl.



Itt mind az oxigént, mind a hidrogént vehetjük a sztöchiometriai számítás alapjául. Pl. Nem minden esetben számolunk kémiai koncentrációval, mert ezt lehet helyettesíteni aktivitással, parciális nyomással, stb.

A gázok koncentrációját majdnem mindig parciális nyomásokkal helyettesítjük. Ilyenkor az egyensúlyi állandót K_p -vel jelöljük és számértéke is megváltozik.

Ez a helyettesítés azért lehetséges, mert a gázok parciális nyomása arányos a kémiai koncentrációval. Pl.



$$K_c = [\text{NH}_3]^2 / ([\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3)$$

A legpontosabb vizsgálatoknál az aktivitás, a parciális nyomás, stb. irányát is figyelembe vesszük, vagyis vektorokkal számolunk.

A tömeghatás törvénye és az ezzel szoros összefüggésben levő egyensúlyi állandó részletes tárgyalásából levont következtetések alapján meg kell határoznunk a kémiai egyensúlyt, ami az egyensúlyra vezető folyamatok legjellemzőbb állapota. A kémiai egyensúlyt úgy definiálhatjuk, mint két vagy több ellentétes irányú reakció eredőjét, amelyet az jellemez, hogy az ellentétes folyamatok sebessége egyenlő lévén a rendszer összetétele az időben változatlan marad.

Az ellentétes irányú reakciók a megfordítható folyamatok oda és vissza alakulásai. A kémiai egyensúly nem azáltal jön létre, hogy az ellentétes reakciók elérve az egyensúlyi állapotot a folyamat véget ér, hanem azáltal, hogy két egymással ellentétes reakció folyik azon a sebességen. Szemléletesség szempontjából erre a legjobb példa az egyenlettel kifejezett reakció.

Gyakorlatban legegyszerűbb szifonos üvegre gondolni. Az üveg soha sincsen tele vízzel, hanem a folyadék felett mindig van üres tér. Miután a patronból a CO₂-t az üvegbe engedjük, a gáz feloldódik és szénsav keletkezik, de közben megindul ennek a bomlása és a széndioxid gáz a folyadék feletti térbe jut. Minthogy a reakció zárt térben folyik le és ezért a gáz nem tud

eltávozni, bizonyos idő múltán ugyanannyi széndioxid molekula alakul szénsavvá, mint amennyi elbomlik időegység alatt, lásd első rajzot.

III. Az egyensúlyra vezető kémiai folyamatok teljessé tétele.

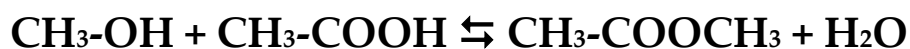
Az egyensúlyra vezető folyamatok nagy mértékben függenek az állapotjelzőktől. Ezek változása hatással van az egyensúlyra és eltolhatja azt, de a rendszer mindig arra törekszik, hogy az egyensúly újra beálljon. Ezzel kapcsolatban igen fontos kísérleteket végzett és tételt állított fel Le Chatelier és Braun. Elvük lényege az, hogy ha az egyensúlyban levő rendszer valamelyik tagjának valamely állapotjelzőjét (elsősorban a nyomás és a hőmérséklet jön tekintetbe, de lehetséges a koncentráció is) megváltoztatjuk, akkor az egyensúly olyan irányban tolódik el, amely a legkisebb ellenállást fejt ki a külső hatással szemben és addig tolódik el, míg a rendszerben növekedésnek indult ellenállás egyenlő nem lesz a külső hatással. Ha ez megtörtént, beáll az egyensúly. Az egyensúly beálltának irányíthatósága az iparban igen jelentős, mert mindig olyan egyensúlyi állapotot választhatunk ki, amely a gyártási folyamat terméke szempontjából a leggazdaságosabb.

Vizsgáljuk meg az egyes állapotjelzők változását!

1. A koncentráció.

A tömeghatás törvényéből minden esetben kiolvasható, hogyan lehet a reakciót teljessé tenni, ha bármelyik anyag koncentrációja megváltozik. Még egy megjegyezni való van: a hőmérsékletnek állandónak kell lennie, mert K_c értéke csak így állandó.

A koncentráció megváltoztatásakor az a reakció játszódik le, amely az eredeti koncentrációkat visszaállítja. Pl.



$$K_c = [\text{CH}_3\text{-COOCH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}] / [\text{CH}_3\text{-OH}] \cdot [\text{CH}_3\text{-COOH}]$$

Ha a metilalkohol koncentrációját növeljük, a felírt egyenletből kiolvasható; a nevező értéke megnőtt, s hogy K_c értéke ne változzék, a számlálónak is nagyobbnak kell lennie. Ez azt jelenti, hogy a metilalkohol és víz koncentrációja növekedni fog, vagyis az átalakulás a felső nyíl irányában tolódik el. Ha termékekre van szükségünk, akkor más mód is áll rendelkezésünkre az egyensúly irányítására, még pedig az, hogy a számlálóban szereplő víz mennyiségét kell csökkenteni. Ezt vízelvonó anyag hozzáadásával lehet elérni. Így vizsgálva a törtet a számláló értéke csökken, hogy változatlan maradjon, a metilalkohol és ecetsav molekulák egy részének át kell alakulnia észterre és vízzé.

A víz elvonása igen gyakori a vegyipari folyamatoknál. Ha laboratóriumban végezzük el a kísérletet, gyakran tömény kénsav használata a legelőnyösebb, mivel az észter a reakció végén a folyadék tetején gyűlik össze és a kénsav a vízzel elegyedik, ez pedig könnyen eltávolítható.

Előfordulhat, hogy az alsó nyíl irányában végbemenő folyamat akarjuk teljessé tenni. Ekkor ugyanilyen módszerek állnak rendelkezésünkre. Ebben a konkrét példában a legcélszerűbb a víz koncentrációjának növelése, mivel ez a legolcsóbb ipari anyag. Még az is megfelelő, ha az ecetsavat valamely erős lúggal sóvá alakítjuk, így a folyamat még teljesebbé tehető.

Ha az egyensúlyban gázok szerepelnek, a helyzet még egyszerűbbé válik. Ilyenkor a gáz halmazállapotú anyagok valamelyikét kell elvezetni a reakciótérből és így a koncentráció csökken. Pl.



Ha a szénmonoxid egy részét folyamatosan elvezetjük a reakciótérből, akkor egyre több és több széndioxid és szén alakul át szénmonoxiddá, hogy az egyensúlyi állandó ne változzék. Mivel izzó szénnel folyik a reakció, ügyelni keli a hőmérséklet állandóságára. Csapadékképződés és diffúzió útján is lehet változtatni a koncentrációkat.

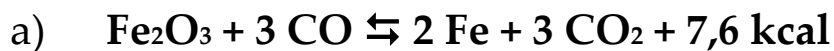
Összefoglalva: a megfordítható reakciók gyakorlatilag teljessé tehetők koncentráció-változtatás segítségével, ha a reakcióban résztvevő anyag valamelyikének koncentrációját növeljük, vagy csökkentjük (sóképzés, vízelvonás, gázelvezetés).

2. A hőmérséklet.

A hőmérséklet hatása igen jelentős a megfordítható folyamatoknál. Az egyensúly beállta ugyanazon anyagok ugyanazon reakciójánál ugyanazon a hőmérsékleten állandó, ha tehát a hőmérsékletét megváltoztatjuk, a folyamat valamely irányban nagyobb sebességgel zajlik le.

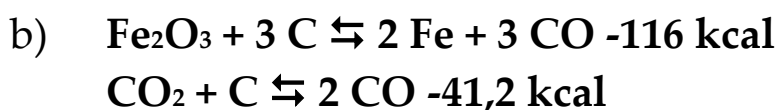
A Le Chatelier-Braun féle törvény a hőmérséklet-változásra is érvényes. Még pedig a hőmérséklet emelése az endoterm, a hőmérséklet csökkentése az exoterm iránynak kedvez. Ennek gyakorlati haszna az iparban az endoterm, ill. az exoterm folya-

matoknál van. A hőmérséklet változtatásával a reakciók teljessé tehetők. Vizsgáljunk meg konkrét reakciókat:



Ez a reakció a vasgyártás egyik főfolyamata. A cél: a vasoxidból tiszta vas keletkezzék minél nagyobb mértékben. A folyamat hőt termel. Az előbbiek értelmében ha a hőt fokozzuk, a keletkezett tiszta vas oxidálódik. Tehát hőt minél kisebb mennyiségben kell közölnünk. Az iparban a reakciót 400-1000° C hőmérsékleten bonyolítják le, s mivel ez hőt termel, további hőközlés nem szükséges.

A vasgyártás következői folyamata hőelvonó, ez a kellő hőmérsékletet szabályozza:



Ezek endoterm reakciók, ha tehát növeljük a hőmérsékletet, akkor a jobb oldalon szereplő anyagok keletkeznek nagyobb mértékben.

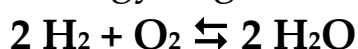
3. A nyomás.

Az iparban gyakran nem a természetes légköri nyomást alkalmazzák.

A reakciók egy részénél nincs molekulaszám változás, más részénél viszont az egyik oldalon levő molekulák összes száma több, ill. kevesebb, mint a, másik oldalon levőké. Ez utóbbiakra van csak hatása a nyomásnak, A nyomásváltozás a szilárd hal-

mazállapotú anyagoknál egyáltalán nem, a cseppfolyósokra igen kis mértékbeli gyakorol változást, a gázoknál viszont nagy változást okoz a nyomásváltozás. A nyomás növelése megfordítható folyamatoknál azt a reakciót mozdítja elő, amely molekulaszám csökkenéssel jár, a nyomás csökkenése pedig azt, amelynél molekulaszám növekedéssel következik be.

A vízképződés oxigén és hidrogéngázból a következő egyenlet szerint megy végbe:



Itt a baloldalon 3 molekula, a jobboldalon csak 2 molekula szerepel. Ha a rendszerre nyomás hat, a vízmolekulák keletkezése felé tolódik el; ennél a reakciónál mindhárom résztvevő gázalmazállapotban van jelen.

4. A nyomást és a hőmérsékletet a leggyakrabban együttesen alkalmazzák. Erre a legjobb példa az ammóniaszintézis.

Reakcióegyenlete:



A folyamat exoterm, tehát a hő növelése az ammónia bomlásához vezet. A reakció lefolyása alatt térfogatváltozás következik be. A nagy nyomás alkalmazása az ammóniaképződést segíti elő. Ahhoz hogy jó kitermeléssel dolgozzunk, alacsony hőmérsékletet és nagy nyomást kellene alkalmazni az előbbi megfontolásokból következően, de alacsony hőmérsékleten a reakciósebesség nagyon kicsi.

Vizsgálatokkal megállapították, hogy az 500 °C és a 200 atmoszféra nyomás a legmegfelelőbb. A folyamat közelítő egyirányúvá tételéhez a koncentrációváltozást is felhasználják, ti. az

ammóniát elvezetik akkor, amikor már 8 - 10 % képződött, (L. I. táblázat).

A legfontosabb elméleti kérdésekkel megismerkedtünk. A továbbiakban a megfordítható folyamatokat csoportosítva sok példán keresztül megvilágítva ismerjük meg.

A kémiában az egymásra ható, egymással reakcióban, lévő anyagok különböző fázist alkotnak. A kémiai folyamatok általában és így a megfordíthatók is heterogén, illetve homogén rendszert alkotnak. Az olyan rendszereket, amelyekben a rendszert alkotó anyagok a rendelkezésükre álló teret egyenletesen töltik ki és bennük egymástól határfelületekkel elkülönült részek nincsenek, homogén rendszereknek nevezzük.

A homogén rendszerek az elterjedtek, jelintősebbek, mert a vegyi reakciók nagy része oldatokban megy végbe. Az oldatokban mindig az anyagok ionjai találhatók, ti. oldáskor semleges molekulákból szabadon mozgó ionok jönnek létre. Az a folyamat az elektrolitos disszociáció.

Ez az egyik legfontosabb megfordítható reakció. Először a víz elektrolitos disszociációját kell említenünk. A reakcióegyenlet:



Itt a tömeghatás törvénye mindenben érvényesül.

$$K_c = [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]$$

IH5.01 Mivel a vízmolekulák koncentrációja tiszta vízben és híg vizes oldatban gyakorlatilag állandó

$$k = [\text{H}_2\text{O}], \quad \text{így}$$

$$k_c = [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \quad \text{is állandó,}$$

tehát tiszta vízben vagy híg vizes oldatban a hidrogén és hidroxil ion szorzata állandó. Ezt nevezik a víz disszociációs vagy ionszorzatának.

A víz disszociációs állandója 25 °C-on 10^{-14} ti.

$$K_c = [H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

Ennek haszna az, hogy bármely híg vizes oldat hidrogénion-koncentrációja kiszámítható, ha ismerjük a hidroxilion-koncentrációt és a disszociációs állandót., A hidrogénion-koncentráció vagy másképpen pH az oldat lúgosságát illetve savasságát mutatja, ti. minden híg vizes oldatban a

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

Az olyan oldatokat, amelyekben a hidrogén- és hidroxilionok koncentrációja egyenlő, neutrálisnak mondjuk. Példa a kiszámításra:

$$\text{n NaOH-ban } [OH^-] = 1, [H^+] = 10^{-14}, \text{pH} = 14$$

$$\text{0.1n NaOH-ban } [OH^-] = 0,1, [H^+] = 10^{-13}, \text{pH} = 13$$

Gyenge savak és bázisok disszociációs állandója megegyezik egyensúlyi állandójukkal. Ezek híg vizes oldatban is csak kevésbé disszociálnak. Pl.



$$K_c = [C_2H_5-COO^-] \cdot [H^+] / [C_2H_5-COOH]$$

Az egyértékű sav ill. bázis egy lépésben , a többértékű savak annyi lépésben disszociálnak, ahány értékűek.

A megfordítható folyamatok másik nagy csoportja a homogén rendszerben: a hidrolízis. Ha sav és bázis egymásra hat, só és víz keletkezik. Ha a sav is, a bázis is erős, a folyamat pillanatszerűen megy végbe, ellenben a többi esetben lassan végbeme-

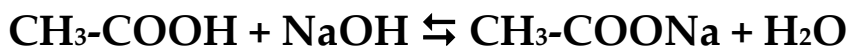
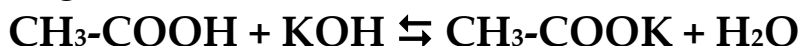
nő egyensúlyra vezető reakcióról van a szó. A tömeghatás törvénye ezekben mindenre érvényes, ha nem túlerősek, mert ilyenkor a töltéssel rendelkező ionok egymásra is hatással vannak. A hidrolízis általában az anyagok koncentrációjától és a hőmérséklettől függ, az előbbivel fordított, az utóbbival egyenesen arányos. Vizsgáljuk sorra az egyes eseteket:

1. Gyenge sav és gyenge bázis. Pl.



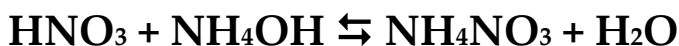
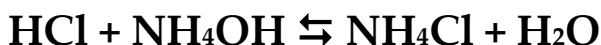
Ebben az esetben a legnagyobb a hidrolízis. Az oldat kémhatása az egyensúly beállta után attól függ, hogy a bázis vagy a sav viszonylagosan erősebb-e.

2. Gyenge sav, erős bázis. Pl.



Az oldat kémhatása bázisos lesz mert a bázis érvényesül, ez disszociál nagyobb mértékben és nagyobb számban hidroxil ionok lesznek jelen.

3. Erős sav - gyenge bázis. Pl.

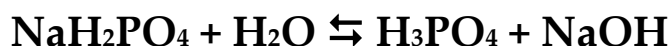


Az oldat savanyú kémhatású lesz.

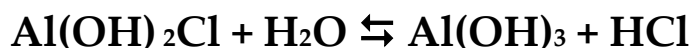
A több vegyértékű savmaradékból, ill. fémből álló sók is hidrolizálhatnak. Ilyenkor a folyamat több lépésben zajlik le, s ezek száma többnyire a vegyértékek számától függ. A hidrolízis első

lépése töményebb oldatban is végbemegy, a továbbiakban csak akkor folytatódik a reakció, ha az oldat hígabb.

a/ Ha a savmaradék több vegyértékű, akkor savanyú sók keletkeznek. Pl.

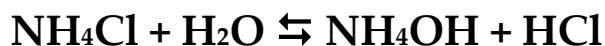


b/ Ha a fém több vegyértékű, akkor bázisos sók keletkeznek. Pl.



Az első esetben az oldat kémhatása bázisos, a második esetben pedig savanyú.

5. A hidrolízis csökkenthető, ha - a hidrolízis szempontjából - a termékek valamelyikének koncentrációját növeljük. Pl.



$$K_c = [\text{NH}_4\text{OH}] [\text{HCl}] / [\text{NH}_4\text{Cl}] [\text{H}_2\text{O}]$$

Ha a HCl-t növeljük, ez természetesen maga után vonja az NH₄OH-nak a csökkenését és a NH₄Cl ill. H₂O keletkezését, mert K_c értékének változatlannak kell lennie.

Az indikátorok működése is a megfordítható reakciókon alapul. Az indikátorok egy része savas (pl. lakmusz, fenolftalein), másik része bázisos (pl. metilbolya) természetű. Mindkét csoport oldatban elektrolitikusan disszociál. Ha bázist ill. savat

adunk hozzájuk, sójuk keletkezik és ekkor színük megváltozik, így jelzik a folyamat végét.

Tárjunk át a heterogén rendszerekre! Az olyan rendszereket, amelyek egymástól mechanikailag elkülöníthetők, vagyis fizikai módszerekkel, a tért nem töltik ki egyenletesen, hanem közöttük határfelületek vannak, heterogén-rendszereknek nevezzük. Itt a kémiai reakciók a határfelületen játszódnak le. A heterogén rendszerekre a tömeghatás törvénye nem mindenben igaz, gyakran kell kikötéseket tennünk.

A megfordítható heterogén reakciókat két nagy csoportba sorolhatjuk:

a/ a reagáló anyagok közül egy vagy több két különböző fázisban van jelen a reakció lefolyásakor,

b/ az anyagok egyik része egyik, másik része másik fázisban van jelen. Mindkét csoporton belül alcsoportok találhatók, ezeket egy-egy példával célszerű bemutatni:



A kalciumkarbonát hevítés hatására elbomlik. Mind a kalciumkarbonát, mind a kalcium-oxid szilárd anyag, csupán a széndioxid gáz. A tömeghatás törvénye mégis alkalmazható erre a folyamatra, mert mindkét szilárd anyag gőze is jelen van és ezek tartanak egyensúlyt a széndioxiddal. Így felírható

$$K_c = [\text{CaO}] [\text{CO}_2] / [\text{CaCO}_3]$$

Mivel a koncentrációk arányosak a parciális nyomással és mindhárom termék gáz, így

$$K_p = p(\text{CaO}) \cdot p(\text{CO}_2) / p(\text{CaCO}_3)$$

A CaO és CaCO₃ parciális nyomása csak a hőmérséklet függvénye, mert a szilárd CaO és CaCO₃ jelenléte a gázokra nézve telítettséget jelent. Ebből következik, hogy : CaO és CaCO₃ parciális nyomása állandó. Így

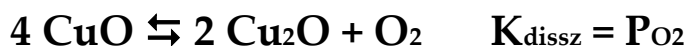
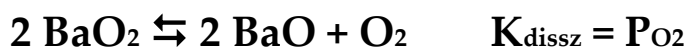
$$K_{\text{dissz}} = P_{\text{CO}_2}$$

ahol K_{dissz} a CO₂ disszociációs állandóját jelenti.

Ennek értéke különböző hőmérsékleten különböző. Ha a II. táblázatot vizsgáljuk, azt tapasztaljuk, hogy 882 °C-on 1 atm. Ennél alacsonyabban a széndioxid elvezetése nehézkes, magasabban pedig elillan.

A folyamat a széndioxid elvezetésével teljessé tehető.

Hasonlóképpen áll fenn az egyensúly peroxidoknál, több vegyértékű fémeknél. Pl.



Ezeknél a folyamatoknál lényeges, hogy a szilárd fázisok tisztán maradjanak és egymással ne képezzenek szilárd oldatokat és mindkét szilárd fázisnak jelen kell lennie. Más esetben a disszociációs egyensúly, vagy más néven bomlási nyomás eltolódik. Mindazokban a folyamatokban, amelyekben szilárd anyagokon kívül csak egy gáz vesz részt, a gáz egyensúlyi nyomása csak a hőmérséklettől függ, de független a szilárd anyagok mennyiségétől.

Előfordul olyan eset, amikor a bomlási termék nem egy, hanem két gáz. Ilyenkor ezek elegyfázist képeznek. Jellemző állandójuk az oldhatósági szorzathoz hasonló, ugyanolyan jellegű. Pl.

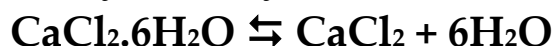


A harmadik csoportban két szilárd fázis és két gáz szerepel. Pl.



Itt a gázok parciális nyomásnak egyensúlyi viszonya állandó. A nyomástól nem függ, mert nincs molekulaszám-változás. Ezekre a reakciókra még nyomatékosabban vonatkoznak az előző esetben elmondott kikötések.

A sók egy része vízzel együtt kristályosodik ki, a bennük levő vízmennyiség pontosan ismert. Ha ez a víz gőzállapotban van jelen, és figyelembe vesszük a só gőzének jelenlétét, a tömeghatás törvénye érvényes. Pl.



$$k_p = p_{\text{CaCl}_2} \cdot p_{6\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$$

$$k_{\text{krist}} = p_{6\text{H}_2\text{O}}$$

Ez azt jelenti, hogy a kristályvíztartalmú anyagok felett a vízgőznyomás értéke adott hőmérsékleten állandó. Ebből következik, hogy a kristályvíztartalmú anyagok vagy vizet vesznek fel (higroszkóposak), vagy vizet veszítenek, végül elmállanak. (Kikötés ugyanaz, mint előbb).

A heterogén reakciók közé tartozik és a gyakorlat szempontjából jelentős az oldhatósági szorzat.

Ha egy kevésbé oldódó anyagot, pl. bárium-szulfátot vízben oldunk, azt tapasztaljuk, hogy a telített oldatban levő bárium-szulfát koncentrációja állandó:

$$k = [\text{BaSO}_4]$$

A bárium-szulfát molekulák egy része disszociál, így:



$$K = [\text{Ba}^{++}] [\text{SO}_4^{-}] / [\text{BaSO}_4]$$

BaSO_4 a nem disszociált molekulákat jelenti, k helyettesítéssel

$$[\text{Ba}^{++}] [\text{SO}_4^{-}] = k \cdot K = L_{\text{BaSO}_4}$$

L az un. oldhatósági szorzat, ez állandó hőmérsékleten állandó. A heterogén és a homogén megfordítható folyamatok fenti felsorolásából kitűnik, hogy mily sok köztük az állandó és ezeknek elméleti és gyakorlati jelentőségük van.

(Országos Középiskolai Tanulmányi Versenydolgozat; Dep: Pedagógiai Intézet, Budapest, 1964, 15p.)