

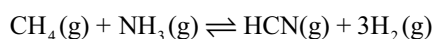
Hvordan afhænger ligevægtskonstanten K for en kemisk ligevægt af temperaturen T ?

KELD NIELSEN, Køge Gymnasium, og BIRGIT ANDRESEN, Frederiksborg Gymnasium og HF

Spørgsmålet er en klassisk opgave inden for termodynamik i gymnasieskolens kemiundervisninger på A niveau, som ofte optræder ved den skriftlige prøve. Stx's opgavesæt fra den 3. juni 2019 var heldigvis¹⁾ ingen undtagelse, idet eleverne i opgave 4 skulle undersøge en reaktion til fremstilling af blåsyre (hydrogencyanid, HCN).

Inden eleverne blev kastet ud i delspørgsmål 4.c omhandlerde sammenhængen mellem ligevægtskonstanten K og temperaturen T , skulle eleverne i delopgave 4.b beregne ΔS° samt kommentere resultatet. Eneste udvej til besvarelse af denne delopgave var tabelopslag fra *Databog fysik kemi*, medmindre delopgave 4.c løses før 4.b.

I delopgave 4.c skulle eleverne så undersøge K 's afhængighed af T for følgende ligevægt



Spørgsmål 4.c lød: "Bestem ligevægtskonstanten ved 1000 °C. Gør rede for, om temperaturen skal sænkes eller hæves for at øge udbyttet af hydrogencyanid."

Til besvarelse af første del af 4.c havde de fået data (T , ΔG°) i temperaturintervallet fra 1000 K til 1700 K, således at en forskrift for $\Delta G^\circ(T)$ kunne bestemmes og derefter ligevægtskonstanten ved 1000 °C.

For at besvare sidste del af 4.c korrekt, viste eleverne i deres besvarelser fire udveje.

- Udføre lineær regression på de udleverede data (T , ΔG°), aflæse ΔH° ud fra denne og derefter konkludere ud fra fortegnet for ΔH° .
- Bestemme ΔH° ved tabelopslag og derefter konkludere ud fra fortegnet for ΔH° .
- Anvende de givne data (T , ΔG°) til at lave et van't Hoff-plot $\left(\frac{1}{T}, \frac{-\Delta G^\circ}{R \cdot T}\right)$ og derefter konkludere ud fra fortegnet for ΔH° .
- Bestemme endnu en ligevægtskonstant ved en anden temperatur, og derefter sammenholde de to ligevægtskonstanter med de to valgte temperaturer.

Så hvorfor overhovedet dette indlæg? Det skyldes, at vi også ofte ser elever argumentere for besvarelse af K 's afhængighed af T , som lyder nogenlunde sådan: Ud fra grafen for (T , ΔG°) bestemmes om $\Delta G^\circ(T)$ er en aftagende eller voksende funktion. Dette kombineres så med, at ændring i $\Delta G^\circ(T)$ er knyttet til ligevægtskonstanten K ved

$$-\Delta G^\circ(T) = R \cdot T \cdot \ln(K(T)) \quad (1)$$

og så bliver argumentationen: Hvis $\Delta G^\circ(T)$ er en aftagende funktion af T , så vil K vokse, og derfor vil K vokse som funktion af T . Og omvendt hvis $\Delta G^\circ(T)$ er en voksende funktion af T .

At denne argumentation ikke kan anvendes er forsøgt illustreret i fire nedenstående figurer, hvor ΔS° i alle tilfælde er den samme, men hvor ΔH° i figur 1.a og 1.b er valgt til $20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, og ΔH° i figur 2.a og 2.b er valgt til $-20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

Argumentationen vil betyde, at begge graferne i figur 1.a og figur 2.a vil svare til, at K vokser med temperaturen T . Men, som det ses af figurerne 1.b og 2.b, passer det ikke med ligevægtskonstantens faktiske afhængighed af temperaturen, og det strider også mod en argumentation, som tager udgangspunkt i ΔH° : hvis reaktionen er endoterm ($\Delta H^\circ > 0$), så vokser K som funktion T (grafnen på figur 1.a og 1.b), og hvis reaktionen er exoterm ($\Delta H^\circ < 0$), så aftager K som funktion T (grafnen på figur 2.a og 2.b). Der er altså en modsætning i konklusionen, når en exoterm reaktion betragtes. Tilsvarende fejl i argumentationen ses selvfølgelig også for en endoterm reaktion.

Ved sammenligning af figur 1.b og 2.b kan man se, at K 's afhængighed af T er bestemt af ΔH° . Hvordan kan man så argumentere for dette? I kemibøger til gymnasieskolen tages typisk udgangspunkt i et van't Hoff-plot. Her vises en anden tilgang, hvor monotoniforholdene for $K(T)$ anvendes.

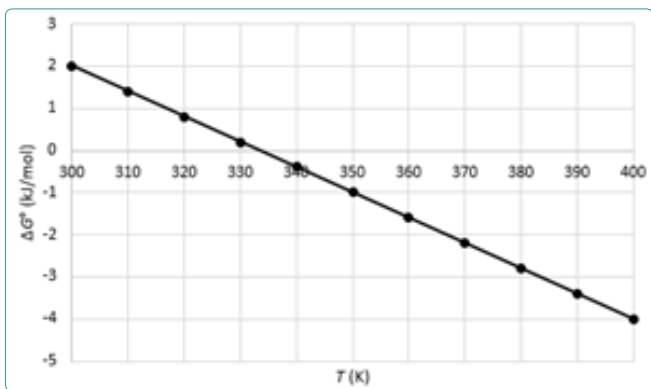
ΔH° bestemmer sammenhængen mellem K og T – et matematisk argument

I gymnasiet regnes de to termodynamiske størrelser ΔH° og ΔS° for at være uafhængige af temperaturen, mens $\Delta G^\circ(T)$ er givet ud fra

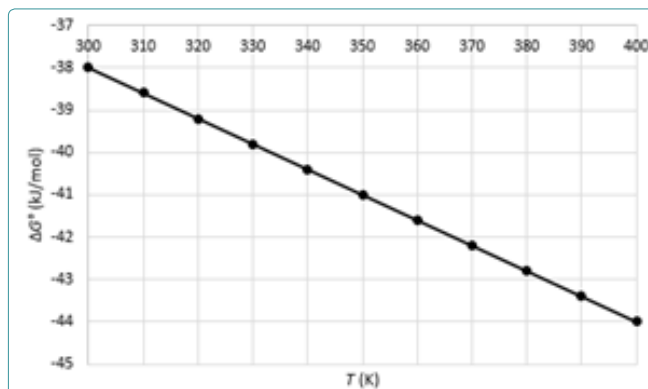
$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (2)$$

Først omskrives (1)

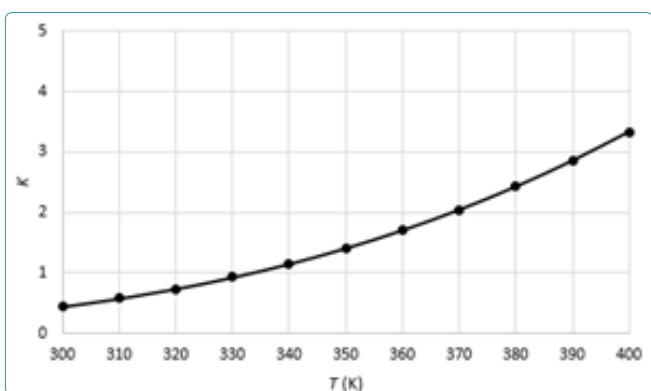
$$K(T) = e^{\frac{-\Delta G^\circ(T)}{R \cdot T}}$$



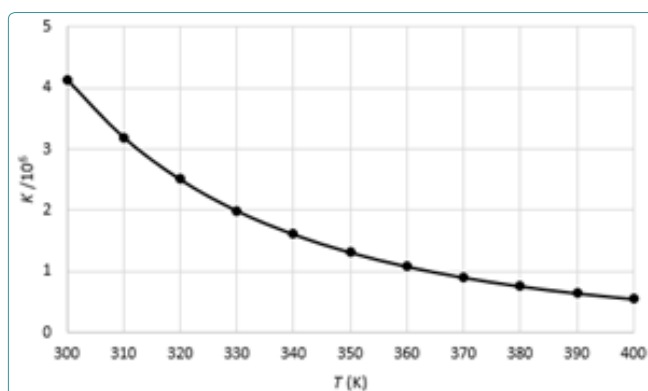
Figur 1.a
 $\Delta G^\circ(T)$ for $\Delta H^\circ = 20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ og $\Delta S^\circ = 60 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$



Figur 2.a
 $\Delta G^\circ(T)$ for $\Delta H^\circ = -20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ og $\Delta S^\circ = 60 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$



Figur 1.b
 $K(T)$ for $\Delta H^\circ = 20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ og $\Delta S^\circ = 60 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$



Figur 2.b
 $K(T)$ for $\Delta H^\circ = -20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ og $\Delta S^\circ = 60 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Herefter differentieres $K(T)$ med hensyn til T

$$\frac{d}{dT}(K(T)) = e^{-\frac{\Delta G^\circ(T)}{RT}} \cdot \frac{-1}{R} \cdot \frac{\left(\frac{d}{dT}(\Delta G^\circ(T)) \cdot T - \Delta G^\circ(T) \cdot 1 \right)}{T^2} \quad (3)$$

Fra (2) gælder

$$\frac{d}{dT}(\Delta G^\circ(T)) = -\Delta S^\circ$$

som indsættes i (3)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT}(K(T)) &= e^{-\frac{\Delta G^\circ(T)}{RT}} \cdot \frac{-1}{R} \cdot \frac{(-\Delta S^\circ \cdot T - (\Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ))}{T^2} \\ &= \Delta H^\circ \cdot \frac{1}{R \cdot T^2} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\circ(T)}{RT}} \end{aligned}$$

Størrelsen $\frac{1}{R \cdot T^2} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\circ(T)}{RT}}$ vil for alle værdier af T være en positiv størrelse, og derfor vil fortegnet for $K'(T)$ udelukkende være bestemt ud fra fortegnet af ΔH° . For en endoterm reaktion vil $K'(T) > 0$, og derfor vil $K(T)$ være en voksende funk-

tion, mens for en exoterm reaktion vil $K'(T) < 0$, og derfor vil $K(T)$ være en aftagende funktion.

Det er således udelukkende ΔH° , som afgør ligevægtskonstantens temperaturafhængighed²⁾. Derfor kan argumentationer for $K(T)$ monotoniforhold ikke afgøres ud fra en graf af $(T, \Delta G^\circ(T))$, som det ses i nogle elevbesvarelser. I gymnasieskolens kemilærebøger argumenteres ud fra den grafiske afbildning af van't Hoff-ligningen, hvilket selvfølgelig giver samme resultat. Men hvis man ønsker at koble elevernes kendskab til monotonundersøgelse af funktioner fra matematik til den kemiske argumentation, så kan man måske bruge overstående fremgangsmåde.

¹⁾ "Heldigvis" fordi spørgsmål af denne type er centrale i gymnasieskolens kemiundervisning i termodynamik og kan vise, at matematik er god alliancepartner, når man skal argumentere i kemi.

²⁾ Man skal dog være opmærksom på, at vi her udelukkende holder os til antagelsen i gymnasieskolen, at ΔH° og ΔS° ikke afhænger af temperaturen, hvilket jo som bekendt er en tilnærmelse.