

## Kémiai egyensúly

### Fizikai kémia előadások 6.



Turányi Tamás  
ELTE Kémiai Intézet

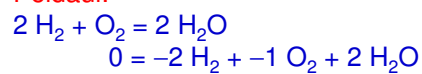
## Sztöchiometriai együttható

$v_j$  sztöchiometriai együttható (a termokémiában használtuk először)

általános kémiai reakció: 
$$\sum_j \nu_j A_j = 0$$

$v_j$  reaktánsra negatív, a termékre pozitív.  
 $A_j$  az anyag képlete

**Például:**



$$\Rightarrow \begin{array}{lll} v_1 = -2 & v_2 = -1 & v_3 = +2 \\ A_1 = \text{"H}_2\text{"} & A_2 = \text{"O}_2\text{"} & A_3 = \text{"H}_2\text{O"} \end{array}$$

## Az egyensúlyi állandó

Egyensúlyi állandó a középiskolában:

$K_c$  moláris koncentrációkkal kifejezett egyensúlyi állandó



Bevezetése a középiskolában reakciókinetikai alapon:

$r_1 = k_1[A][B]$ ;  $r_{-1} = k_{-1}[C][D]$ ; egyensúlyban  $r_1 = r_{-1}$ , tehát  
 $K = k_1/k_{-1} = [C][D] / [A][B]$

$K_x$  móltörttekkel kifejezett egyensúlyi állandó:

$$K_x = \prod_j x_j^{v_j} (e)$$



$K_p$  parciális nyomásokkal kifejezett egyensúlyi állandó:

$$K_p = \prod_j \left( \frac{p_j(e)}{p^\ominus} \right)^{v_j}$$



## Reakciószabadentalpia (ismétlés)

Volt már a „II. főtétel” fejezetben („termokémia szabadentalpiával”):

**DEF** standard reakciószabadentalpia:

a standard állapotú, tiszta termékek és reaktánsok szabadentalpiáinak különbsége.

Standard reakciószabadentalpia:

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_j \nu_j G_{m,j}^\ominus$$

Reakciószabadentalpia tetszőleges  $p$  nyomáson:

$$\Delta_r G^* = \sum_j \nu_j G_{m,j}^*(p)$$

## G változása elegyben a komponensek mólszámával

- 1) Van egy állandó nyomású és hőmérsékletű elegyünk, ebbe a  $j$ -edik anyag egy mólját juttatjuk.

Mekkora lesz a  $G$  megváltozása?

Ismétlés:

**DEF** kémiai potenciál avagy parciális moláris szabadentalpia:

$G$  megváltozása, ha elegyhez állandó  $T$  hőmérséklet,  $p$  nyomás és elegyösszetétel mellett az  $i$ -edik komponens egy mólját adjuk.

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j}$$

- 2) Van egy állandó nyomású és hőmérsékletű elegyünk, ebbe a  $j$ -edik anyag  $dn_j$  mólját juttatjuk.

$G$  megváltozása:  $dG = \mu_j dn_j$

- 3) Van egy állandó nyomású és hőmérsékletű elegyünk, ebbe minden komponensből beleteszünk egy kicsit.

Az anyagmennyiségek változása (mol):  $dn_1, dn_2, dn_3, \dots, dn_j, \dots$

$G$  megváltozása:  $dG = \sum_j \mu_j dn_j$

## G változása kémiai egyensúly eltolódásakor

- 4) Van egy állandó nyomású és hőmérsékletű elegyünk, ebben kémiai reakció játszódik le. Az egyes komponensek anyagmennyiségének változása (mol):  $dn_1, dn_2, dn_3, \dots, dn_j, \dots$

$G$  megváltozása:

$$dG = \sum_j \mu_j dn_j$$

Mi a különbség a két eset között ?

- 3) beleteszem az anyagokat  
4) reakcióban keletkeznek és fogynak az anyagok

3) tetszés szerint tudok anyagokat betenni

- 4) a kémiai reakcióegyenlet kapcsolatot teremt a keletkező és elfogyó anyagok között:

pl.  $A + B \rightleftharpoons C + D$  reakció

ha 0,1 mól C keletkezik, akkor biztosan

$-1 \times 0,1$  mól A változás,  $-1 \times 0,1$  mól B változás,  $+1 \times 0,1$  mól D változás

A fogyás/keletkezés aránya a sztöchiometriai együtthatóknak felel meg!

## G változása kémiai egyensúly eltolódásakor 2.

Kémiai reakció esetén az anyagmennyiségek  $d n_j$  változásai a sztöchiometriai együtthatók által megszabott arányban állnak egymással:

$$d n_j = \nu_j d \xi$$

**DEF**  $\xi$  reakciókoordináta a kémiai reakció előrehaladását jellemzi a reaktánsoktól a termékekig. Mértékegysége: mol

A szabadentalpia változása a reakció előrehaladása során:

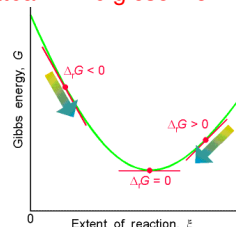
$$dG = \sum_j \mu_j d n_j \quad \text{és} \quad d n_j = \nu_j d \xi \quad \Rightarrow \quad dG = d \xi \sum_j \nu_j \mu_j$$

Állandó  $p$ ,  $T$  zárt rendszerben a szabadentalpia spontán folyamatban mindig csökken.

Ha tiszta reaktánsokból indulunk,  $G$  csökken.

Ha tiszta termékekből indulunk,  $G$  csökken.

Az egyensúlyban  $G$ -nek minimuma van.



## G változása kémiai egyensúly eltolódásakor 3.

Állandó  $p$ ,  $T$  zárt rendszerben a szabadentalpia spontán folyamatban mindig csökken.

Ha tiszta reaktánsokból indulunk,  $G$  csökken.

Ha tiszta termékekből indulunk,  $G$  csökken.

Az egyensúlyban  $G$ -nek minimuma van.

$G$  változása  $\xi$  függvényében:

$$dG = d \xi \sum_j \nu_j \mu_j$$

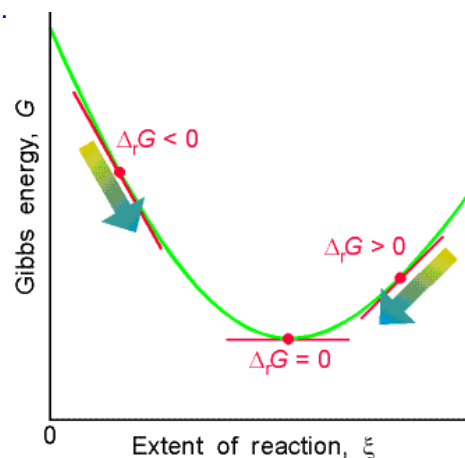
$G$  meredeksége  $\xi$  szerint:

$$\frac{dG}{d \xi} = \sum_j \nu_j \mu_j$$

**$G$  meredeksége  $\xi$  szerint nulla az egyensúly koncentrációknál:**

$$dG/d \xi = \sum_j \nu_j \mu_j(e) = 0$$

$\mu_j(e)$  az egyensúlyi koncentrációkhoz tartozó kémiai potenciál.



## $K_x$ számítása a termodinamikai adatokból

$K_x$  -et csak termodinamikai alapon vezettük be  $\Rightarrow$   $\Delta_r G^* = -RT \ln K_x$   
 $K_x$  csak termodinamikai adatokból kiszámítható:

Egyesek szerint ez a termodinamika csúcsa, mert kapcsolatot teremt a termodinamika és a kémiai folyamatok sebessége között. Az egyensúly másik megközelítése ugyanis, hogy ott az ellentétes irányú folyamatok sebessége egyenlő.

**Levezetése:** (nem kell tudni vizsgán)

Az egyensúly feltétele: 
$$\sum_j \nu_j \mu_j(e) = 0 \quad (1)$$

$\mu_j(e)$  számítása ideális elegyben: 
$$\mu_j(e) = G_{m,j}^*(p, T) + RT \ln x_j(e) \quad (2)$$

ezeket az azonosságokat használjuk: 
$$\sum_j \nu_j \ln x_j = \sum_j \ln x_j^{\nu_j} = \ln \prod_j x_j^{\nu_j}$$

(2) behelyettesítve (1)-be: 
$$\sum_j \nu_j G_{m,j}^*(p, T) + RT \ln \prod_j x_j^{\nu_j}(e) = 0$$

$\Delta_r G^*$  és  $K_x$  definícióját felhasználva: 
$$\Delta_r G^* + RT \ln K_x = 0$$

## $K_p$ számítása a termodinamikai adatokból

$K_p$  -et csak termodinamikai alapon vezettük be  $\Rightarrow$   $\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p$   
 $K_p$  csak termodinamikai adatokból kiszámítható:

**Levezetése:** (nem kell tudni vizsgán)

Az egyensúly feltétele: 
$$\sum_j \nu_j \mu_j(e) = 0 \quad (1)$$

$\mu_j(e)$  számítása ideális elegyben: 
$$\mu_j(e) = G_{m,j}^0(T) + RT \ln \frac{p_j(e)}{p^\theta} \quad (2)$$

(2) behelyettesítve (1)-be: 
$$\sum_j \nu_j G_{m,j}^0(T) + RT \ln \prod_j \left( \frac{p_j(e)}{p^\theta} \right)^{\nu_j} = 0$$

$\Delta_r G^0$  és  $K_p$  definícióját felhasználva: 
$$\Delta_r G^0 + RT \ln K_p = 0$$

## K<sub>x</sub> és K<sub>p</sub> kapcsolata

$$K_x = K_p \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)^{-\Delta\nu}$$

- K<sub>x</sub> móltörtekben kifejezett egyensúlyi állandó  
 K<sub>p</sub> parciális nyomásokban kifejezett egyensúlyi állandó  
 p nyomás az elegyben  
 p<sup>⊖</sup> standard nyomás (1 bar)  
 Δν „mólszám változás a reakció során” Δν = Σ<sub>j</sub> ν<sub>j</sub>  
 például: H<sub>2</sub>+Cl<sub>2</sub> = 2 HCl Δν=0; 3 H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> = 2 NH<sub>3</sub> Δν = -2

### Következmények:

- ha p = 1 bar akkor K<sub>x</sub> = K<sub>p</sub> mindig !!!
- ha Δν = 0 akkor K<sub>x</sub> = K<sub>p</sub> mindig !!!

**Levezetése:** (nem kell tudni vizsgán)

$$\begin{aligned}
 K_x &= \prod_j x_j^{\nu_j}(\text{e}) = \prod_j \left( \frac{p_j(\text{e})}{p} \right)^{\nu_j} = \prod_j \left( \frac{p_j(\text{e})}{p^\ominus} \right)^{\nu_j} \left( \frac{p^\ominus}{p} \right)^{\nu_j} = \\
 &= K_p \prod_j \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)^{-\nu_j} = K_p \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)^{-\sum_j \nu_j} = K_p \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)^{-\Delta\nu}
 \end{aligned}$$

11

## K<sub>x</sub> és K<sub>p</sub> hőmérsékletfüggése

Egyensúlyi állandó leírása termodinamikai alapon

⇒ **K-nak T-függését megkapjuk a G szabadentalpia hőmérsékletfüggéséből.**

A szabadentalpia hőmérsékletfüggése (Gibbs–Helmholtz egyenlet) :  $\left( \frac{d}{dT} \right)_p \left( \frac{G}{T} \right) = -\frac{H}{T^2}$

Kapcsolat az egyensúlyi állandó és a G szabadentalpia között:

$$\Delta_r G^* = -RT \ln K_x \qquad \Delta_r G^\ominus = -RT \ln K_p$$

Az utóbbi egyenletet behelyettesítjük a Gibbs–Helmholtz egyenletbe ⇒ **TV van't Hoff-egyenlet az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggésére:**

$$\frac{d \ln K_x}{dT} = -\frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta_r G^*}{RT} \right) = \frac{\Delta_r H^*}{RT^2} \qquad \frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta_r G^\ominus}{RT} \right) = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2}$$

K hőmérsékletfüggésének számításához csak a Δ<sub>r</sub>H reakcióentalpiát kell ismerni!

Ha Δ<sub>r</sub>H a T<sub>1</sub>– T<sub>2</sub> hőmérséklettartományban nem változik a hőmérséklettel, akkor **a van't Hoff egyenlet integrált alakja:**

$$\ln \frac{K_x(T_2)}{K_x(T_1)} = -\frac{\Delta_r H^*}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \qquad \ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

## K<sub>x</sub> és K<sub>p</sub> nyomásfüggése

Egyensúlyi állandó leírása termodinamikai alapon

⇒ **K-nak p-függését megkapjuk a G szabadentalpia nyomásfüggéséből.**

A szabadentalpia nyomásfüggése:  $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$

Kapcsolat az egyensúly állandó és a G szabadentalpia között:

$$\Delta_r G^* = -RT \ln K_x$$

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K_p$$

**K<sub>x</sub> nyomásfüggése:**

$$\frac{d \ln K_x}{dp} = -\frac{\Delta_r V}{RT}$$

$\Delta_r G^\ominus$  mindig 1 bar nyomáshoz tartozik,  
nem változik a nyomással  
⇒ **K<sub>p</sub> nem változik a nyomással**

K<sub>x</sub> nyomásfüggésének számításához csak a  $\Delta_r V$  reakcióterefogatot kell ismerni!  
Mólszámváltozással járó gázreakcióknál  $\Delta_r V$  nagy. Folyadékfázisú reakcióknál  $\Delta_r V$  kicsi,  
de nagy nyomásváltozásnak már van mérhető hatása K<sub>x</sub>-re.

**Levezetése:** (nem kell tudni vizsgán)

$\Delta_r G^* = -RT \ln K_x$  egyenletet behelyettesítjük G nyomásfüggési egyenletébe:

$$\frac{d \ln K_x}{dp} = -\frac{d}{dp} \frac{\sum_j \nu_j G_{m_j}^*(p, T)}{RT} = -\frac{\sum_j \nu_j V_{m_j}^*(p, T)}{RT} = -\frac{\Delta_r V}{RT}$$

13

## A legkisebb kényszer elve

**TV** Kémiai egyensúlyban levő rendszerben külső hatásra olyan átalakulás indul meg amely az okozott változás mértékét csökkenti (Le-Chatelier–Braun-elv)

**hőmérséklet növelése** ⇒ egyensúly eltolódása endoterm irányba  
**hőmérséklet csökkentése** ⇒ egyensúly eltolódása exoterm irányba  
**nyomás növelése** ⇒ egyensúly eltolódása térfogatcsökkenés felé  
**nyomás csökkentése** ⇒ egyensúly eltolódása térfogattömegnövekedés felé  
**reaktáns hozzáadása** ⇒ egyensúly eltolódása a termékek irányába  
**termék hozzáadása** ⇒ egyensúly eltolódása a reaktánsok irányába

A fenti a középiskolás anyag volt, állítások indoklás nélkül.

Most már mindent képletekkel számítani tudunk, és a fentiek a képletekből következnek!

**1) A hőmérséklet hatása:**

$$\frac{d \ln K_x}{dT} = \frac{\Delta_r H^*}{RT^2}$$

Ha  $\Delta_r H$  negatív (exoterm reakció), akkor  $T$  növelésére  $K_x$  úgy változik meg, hogy az egyensúly endoterm irányba tolódjon el.

**2) A nyomás hatása:**

$$\frac{d \ln K_x}{dp} = -\frac{\Delta_r V}{RT}$$

Ha  $\Delta_r V$  negatív, akkor  $p$  növelésére  $K_x$  úgy változik meg, hogy az egyensúly a térfogat növekedése irányába tolódjon el állandó  $p$ ,  $T$ -nél.

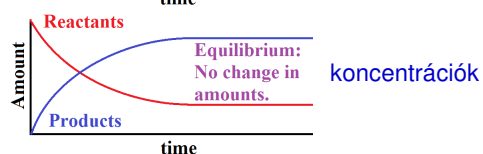
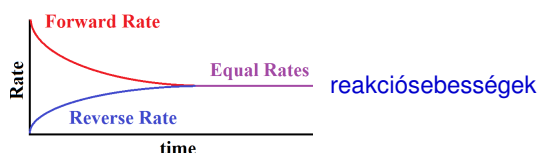
**3) Reaktáns hozzáadásának hatása:**  $K_x = \prod_j x_j^{\nu_j}$  (e)

Reaktáns hozzáadására az egyensúly annak fogyása irányába tolódik el.

14

## Kémiai egyensúly: két figyelmeztetés!

1) Kémiai egyensúlyban az ellentétes irányú reakciók sebessége azonos, de a koncentrációk nem azonosak!



beáll az egyensúly →

2)

Az eddigiekben mindig feltételeztük, hogy egyetlen kémiai egyensúly van jelen, (vagy ha több kémiai egyensúly van, akkor azok nincsenek kölcsönhatásban).

Ha több, egymással kölcsönható kémiai egyensúly van jelen, akkor az eddigi egyenletek egy-egy egyensúlyra nem teljesülnek, pl. a legkisebb kényszer elve nem működik.

15

## Kémiai egyensúly téma

# VÉGE



16