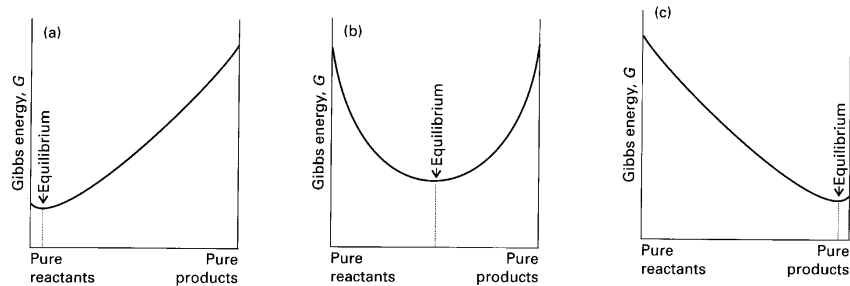


Kémiai egyensúlyok

1



Spontaneitás: $\Delta G < 0$, p és T áll.

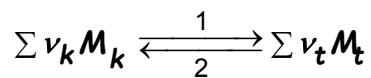
$$G = H - TS$$

$$\sum \nu_k M_k = \sum \nu_t M_t$$

$$\Delta G = \sum \nu_t G_{m,t} - \sum \nu_k G_{m,k} = \Delta H - T\Delta S$$

moláris szabadentalpia

2



az egyensúly dinamikus

$$v_1 = k_1 \Pi [M_k]^{v_k}$$

$$v_2 = k_2 \Pi [M_t]^{v_t}$$

egyensúlyban

$$v_1 = v_2$$

$$k_1 \Pi [M_k]^{v_k} = k_2 \Pi [M_t]^{v_t}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\Pi [M_t]^{v_t}}{\Pi [M_k]^{v_k}} = K \quad \text{egyensúlyi állandó}$$

3

$$\Delta G^0 = -RT \ln K(x)$$

Az egyensúlyi állandó termodinamikai adatokból számítható

Mikor teljesül a $\Delta G < 0$ állapot?

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \frac{\Delta H}{\Delta S} = T$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad K > 1$$

ΔH	ΔS	$\Delta G < 0$	$K > 1$
-	+	minden hőmérsékleten	
+	-	nincs ilyen hőmérséklet	
-	-	ha $T < \frac{\Delta H}{\Delta S}$	
+	+	ha $T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$	

Termékképződés: $K \gg 1$: $K > 10^3$

4

Mitől függ K?

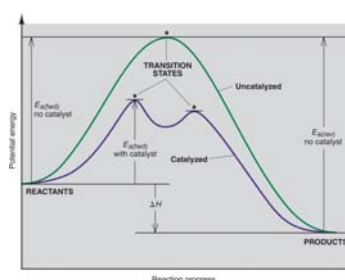
Nyomás -

Koncentráció -

Hőmérséklet?

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

Katalizátor



5

Külső körülmények hatása az egyensúlyi összetételre

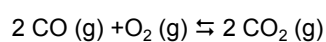
Le Chatelier-Brown

$$K = \frac{\prod [M_t]^{\nu_t}}{\prod [M_k]^{\nu_k}}$$

Kiindulási többlet

Termékelvezetés

Nyomás



$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} \quad p_{\delta} = p_{\text{CO}} + p_{\text{O}_2} + p_{\text{CO}_2}$$

$n_t - n_k > 0$ $\Delta n < 0$ a nyomásnövelés segíti a termékképződést

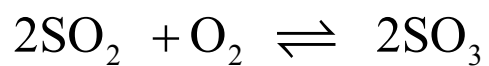
$\Delta n > 0$ a nyomásnövelés visszaszorítja a termékképződést

6

Néhány kiemelt egyensúly

7

1. KÉMIAI REAKCIÓK



$$\Delta_r G^0 = 2G_m^0(\text{SO}_3) - 2G_m^0(\text{SO}_2) - G_m^0(\text{O}_2)$$

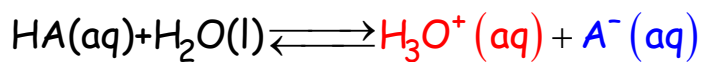
$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

8

2. SAV-BÁZIS EGYENSÚLYOK

Brönsted-Lowry

proton donor / akceptor



hidrónium ion + HA bázisa

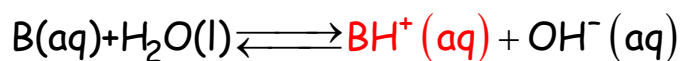
$$K = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{bázis}}}{c_{\text{sav}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$K_a = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{bázis}}}{c_{\text{HA}}} = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{bázis}}}{c_{\text{sav}}} \quad \text{savi disszociációs állandó}$$

$$\text{p}K_a = -\lg K_a$$

$$-\lg c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \text{pH}$$

9



konjugált sav

$$K_b = \frac{c_{\text{BH}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{B}}} = \frac{c_{\text{sav}} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{bázis}}} \quad K_a = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{bázis}}}{c_{\text{sav}}}$$

$$K_a K_b = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = K_v \quad \text{víz-ionszorzat}$$

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_v$$

$$\text{p}K_v = \text{pH} + \text{pOH} = f(T)$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad 22 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Hőmér-
séklet,
°C K_v

pH

0,13 · 10⁻¹⁴

0

7,45

10

0,36

7,07

20

0,86

7,04

22

1,00

7,00

25

1,27

6,95

30

1,89

6,87

40

3,80

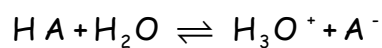
6,71

K _a értékek 298 K		$pK_a = -\lg K_a$
	HI	10^{11}
	HCl	10^7
több-bázisú sav	H ₂ SO ₄ (1)	10^2
	H ₂ SO ₄ (2)	$1,2 \times 10^{-2}$
	CH ₃ CH(OH)COOH (Tejsav)	$8,4 \times 10^{-4}$
	CH ₃ COOH (Ecetsav)	$1,8 \times 10^{-5}$
több-bázisú sav	H ₂ CO ₃ (1)	$4,3 \times 10^{-7}$
	fenol	$1,3 \times 10^{-10}$
	H ₂ CO ₃ (2)	$4,8 \times 10^{-11}$
	NH ₄ ⁺	$5,6 \times 10^{-10}$
	etilamin	$1,5 \times 10^{-11}$

11

Gyenge savak

részleges disszociáció: α disszociációfok



A kiindulási koncentrációk	c_0	0	0
az egyensúlyi koncentrációk	$c_0(1-\alpha)$	$c_0\alpha$	$c_0\alpha$

$$K_d = \frac{\alpha^2 c_0}{1-\alpha}$$

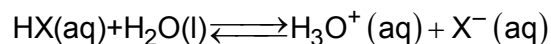
Mivel K_d állandó, a disszociációfok változik a koncentrációval!!!!

12

Puffer: pH-ja az oldathoz adott erős sav vagy erős bázis hatására alig változik

HX / MX: pl. gyenge sav (HX) és erős bázissal képzett sója (MX). A köztük fennálló egyensúly tompítja az oldathoz adott erős sav vagy erős bázis hatását.

A gyenge sav disszociációja (részleges):



$$K_a = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{bázis}}}{c_{\text{sav}}} = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{X}^-}}{c_{\text{só}}} \quad c_{\text{H}_3\text{O}^+} = K_a \cdot \frac{c_{\text{sav}}}{c_{\text{X}^-}}$$

X⁻ koncentrációját a rendszerhez adott teljesen disszociáló MX sóból származó anionok koncentrációja szabja meg.

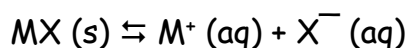
$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{c_{\text{sav}}}{c_{\text{X}^-}} \quad \text{Henderson-Hasselbalch egyenlet}$$

Pufferkapacitás: egyértékű erős sav vagy bázis azon mólokban kifejezett mennyisége, ami az adott pufferoldat 1 dm³-ének pH-ját 1 egységgel tolja el.

13

3. OLDHATÓSÁG (Heterogén egyensúly)

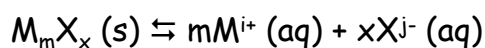
Vízben rosszul oldódó sók



$$K = \frac{[\text{M}^+(\text{aq})] \cdot [\text{X}^-(\text{aq})]}{[\text{MX (s)}]}$$

Oldhatósági szorzat

$$L = [\text{M}^+(\text{aq})] \cdot [\text{X}^-(\text{aq})]$$



$$L = [\text{M}^{i+}(\text{aq})]^m \cdot [\text{X}^{j-}(\text{aq})]^x$$

14