

KÉMIAI TERMODINAMIKA

(Grofcsik András előadásvázlata alapján)

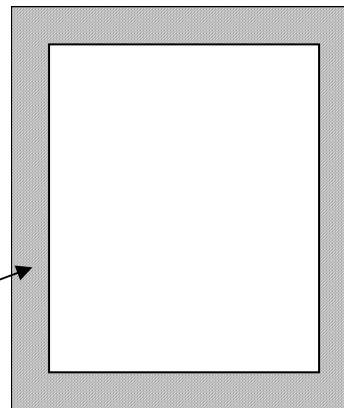
A termodinamikai rendszer fogalma, típusai és jellemzése

Rendszernek nevezzük a világnak azt a képzelt vagy valós határfelülettel elkülönített részét, amelynek tulajdonságait vizsgáljuk.

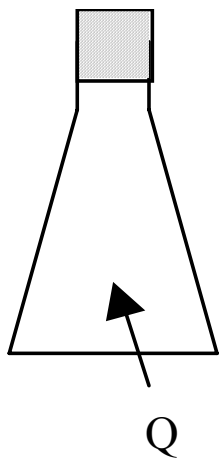
Környezet: ami a rendszeren kívül van.

Elszigetelt: sem anyag, sem energia nem lép át a falon.

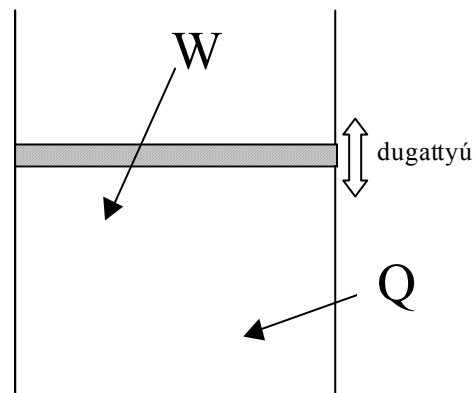
szigetelés



Zárt: energia átmegy a falon, anyag nem.



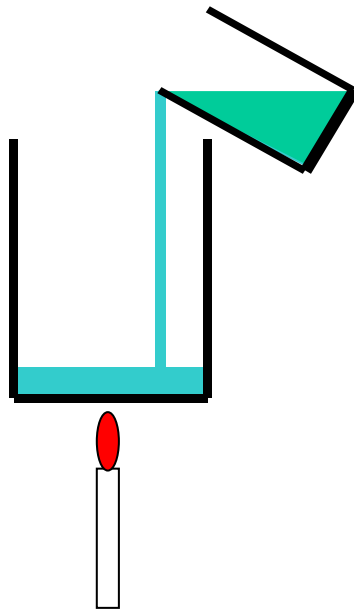
a) állandó térfogat



b) változó térfogat

Q: hő, W: munka

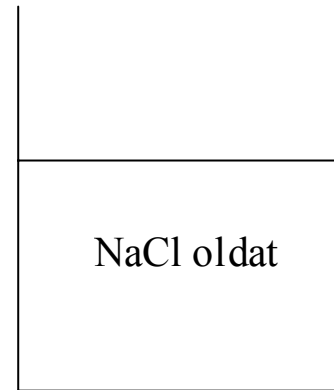
Nyitott (nyílt):



anyagtranszport
energiatranszport

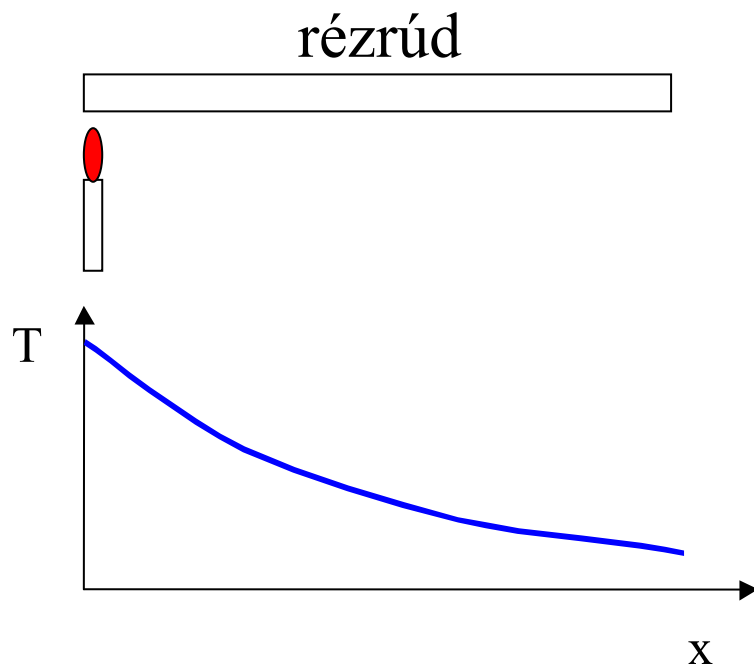
Homogén: makroszkopikus tulajdonságok minden pontban azonosak.

P1.



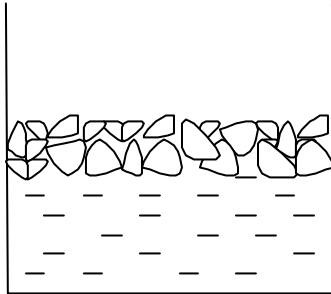
Inhomogén: egyes makroszkopikus tulajdonságok helyről helyre változnak; eloszlásukat folytonos függvény írja le.

Pl. ha egy rézrudat melegítünk az egyik végén, a hőmérséklet változik a rúd hossza mentén.



Heterogén: ugrásszerűen változó makroszkopikus tulajdonságok.

Pl. jég-víz rendszer



Egy komponens

Két fázis

Fázis: a rendszer homogén kémiai összetételű és homogén vagy inhomogén fizikai szerkezetű része.

A fázis lehet diszpergált (széttöredezett), ilyenkor egy fázisba soroljuk az azonos összetételű részeket.

Komponens: a rendszernek a kémiai tulajdonság alapján megkülönböztethető része.

A termodinamikai rendszer állapota a mérhető fizikai tulajdonságok összessége.

A rendszer állapotától függő makroszkopikus jellemzőket **állapotjelzők**nek (állapothatározóknak) nevezzük.

Az alap-állapotjelzők:

tömeg (anyagmennyiség) m (n) [kg (mol)]

térfogat V [m^3]

nyomás (p) [Pa, atm, bar, torr]

hőmérséklet (T) [K]

koncentráció: molaritás (c) [mol/dm^3]

molalitás (m) [mol anyag/ kg oldószer]

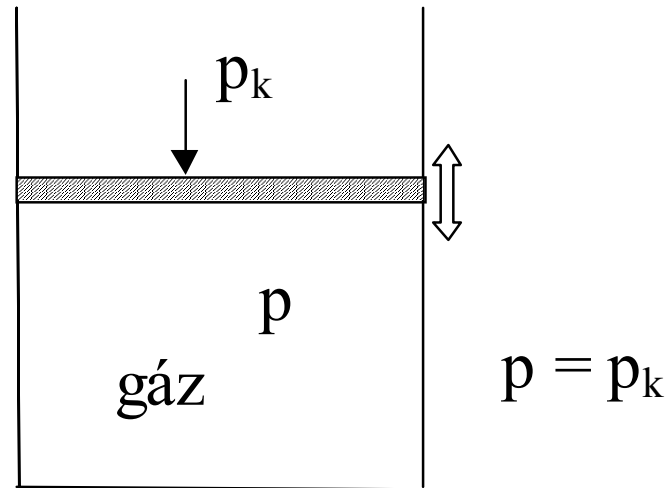
A rendszer termodinamikai egyensúlyban van, ha az állapotváltozók egyike sem változik. Egyensúlyban nem játszódnak le makroszkopikus folyamatok.

Nem egyensúlyi rendszer: állapotváltozók az időben változnak.

Reverzibilis változás: végállapotból ugyanazon közbülső egyensúlyi állapotokon keresztül jut a rendszer a kezdeti állapotba. Olyan folyamat, amelyet a változók infinitezimális módosításával meg lehet fordítani.

A valóságos folyamatok mindig irreverzibilisek.

Pl. egy gáz reverzibilis összenyomása azt jelenti, hogy a külső nyomás csak észrevétlenül nagyobb, mint a gáz nyomása, tehát a rendszer és környezete között mechanikai egyensúly van.



A valóságos folyamatok sok esetben jól megközelítik a reverzibilis határesetet.

Gyakran vizsgált folyamatok:

Izoterm ($t = \text{áll.}$)

izobár ($p = \text{áll.}$)

izosztér, izochor ($V = \text{áll.}$)

adiabatikus ($Q = 0$)

Az **állapotfüggvény** az állapothatározók olyan többváltozós függvénye, amelynek változása csak a kezdeti és végállapottól függ. Független az úttól, amelyen a rendszer a kezdeti állapotból a végállapotba jutott. (pl. potenciális energia a gravitációs térben).

Legfontosabb állapotfüggvények:

U – belső energia

H – entalpia

S – entrópia

A – szabadenergia

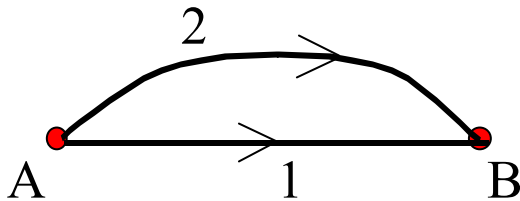
G – szabadentalpia

Változás pl. ΔU

Infinitezimális változás: dU (teljes differenciál).

Útfüggvények: értékük függ a kezdeti és végállapot között megtett úttól. Ilyen pl. a munka és a hő.

Pl. vízszintes súrlódó felületen A pontból eljuttatunk egy tárgyat a B pontba



$$W_2 \neq W_1$$

Változásról nem beszélünk.

Infinitezimális érték: δW , δQ nem teljes differenciál, mert az integrálásához további adatokat kell megadni.

A termodinamikában használt mennyiségeket egy más szempontból is osztályozhatjuk:

Extenzív mennyiségek: függenek a rendszer kiterjedésétől és additívak : tömeg (m)
térfogat (V)
belső energia (U), stb.

Intenzív mennyiségek: nem függenek a rendszer méretétől, és nem additívak: hőmérséklet (T)
nyomás (p)
koncentráció (c)

Extenzív mennyiségből csinálhatunk intenzív mennyiséget, ha azt egységnyi tömegre, térfogatra, stb. vonatkoztatjuk.

$$\text{Sűrűség } \rho = m/V$$

$$\text{Móltérfogat: } V_m = V/n$$

$$\text{Moláris belső energia: } U_m = U/n$$

Állapotegyenlet: az egyensúlyban levő rendszer állapotjelzői között teremts kapcsolatot.

Pl. tökéletes gáz
állapotegyenlete:

$$pV = nRT$$

$$R = 8,314 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$V [\text{m}^3]$$

$$T [\text{K}]$$

$$p [\text{Pa}]$$

$$n [\text{mol}]$$

Valóságos anyagok állapotegyenletei empirikus függvények (hatványsor, diagram, táblázat formájában).

A termodinamikai hőmérséklet és nyomás

A hőmérséklet fogalma a hideg–melegérzetből fejlődött ki.

A ma legelterjedtebb hőmérsékletskálát 1742-ben javasolta a svéd Andres Celsius.

A Celsius-skála két alappontja: olvadó jég: $0\text{ }^{\circ}\text{C}$
forrásban lévő víz: $100\text{ }^{\circ}\text{C}$

Áttérve az abszolút hőmérsékleti skálára: $(T = 273,15 + t)$

A víz hármaspontjához rögzítik a termodinamikai hőmérséklet-skálát (a hármaspontban mindhárom halmazállapot egyszerre jelen van): 1 Kelvin (K) egyenlő a víz hármaspontja hőmérsékletének $1/273,16$ részével.

A víz hármaspontja tehát pontosan $273,16\text{ K}$

Nyomás

$$p = F/A \cdot (\text{nyomóerő/felület})$$

Egysége: Pascal (N/m²)

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

1 torr = 1 Hgmm: 1 mm magas higanyoszlop hidrosztatikai nyomása ($p = \rho \cdot g \cdot h$)

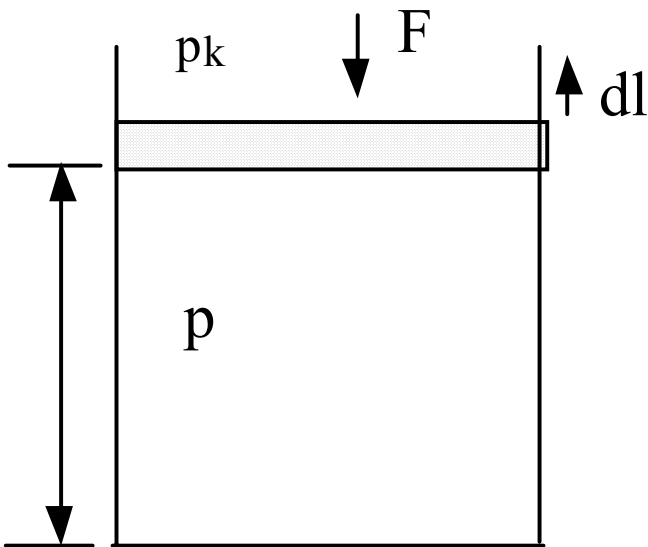
Gázokban a nyomás a molekulák által szállított impulzus áramsűrűsége.

A munka

A mechanikai munka az erő és az elmozdulás skalárszorzata:

$$\delta W = \vec{F} \cdot \vec{dl}$$

Termodinamikában a legtöbbször a térfogati munkával találkozunk.



$$\delta W = \vec{F} \cdot \vec{dl} = p_k \cdot A \cdot (-dl)$$

$$\delta W_{terf} = -p_k \cdot dV$$

$$W_{terf} = -\int_{V_1}^{V_2} p_k dV$$

Megjegyzések:

a) Térfogati munkában mindig a külső nyomás (p_K) szerepel.

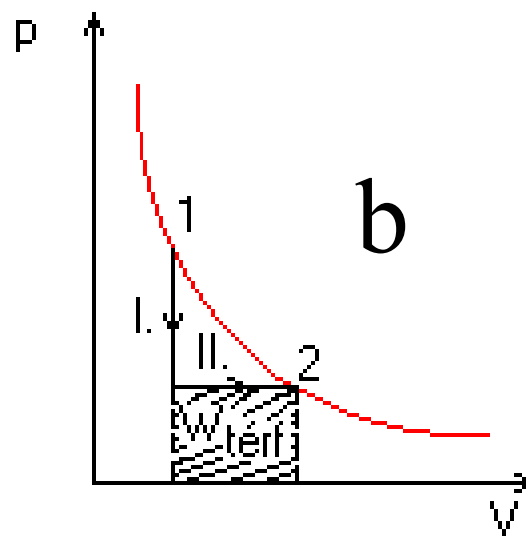
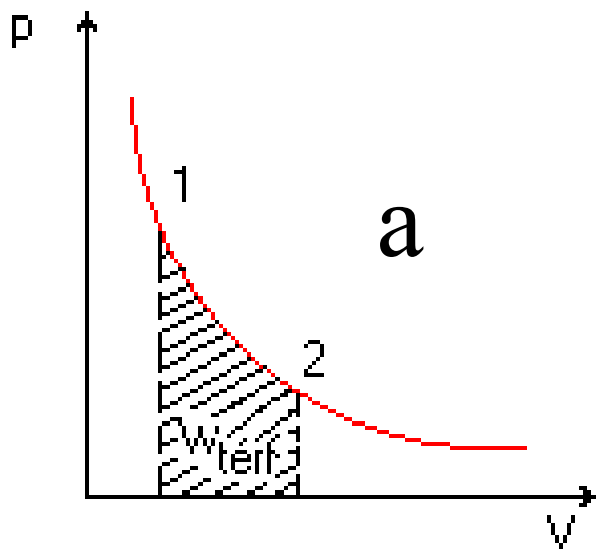
reverzibilis változás: $p = p_K$

b) Ha a térfogat nő, a munka negatív, ha csökken, pozitív.

c) Ha a p állandó, könnyen integrálhatunk:

$$W_{\text{térf}} = - p \cdot \int_{V_1}^{V_2} dV = - p \cdot \Delta V$$

A térfogati munka szemléltetése: indikátordiagram



Állandó hőmérsékleten
kiterjesztjük a gázt

I. állandó térfogaton lehűtjük a gázt
végső nyomásra

II. állandó nyomáson felmelegítjük

$$W_a \neq W_b$$

Tehát a térfogati munka útfüggvény.

A térfogati munkán kívül sokféle más munka is előfordul a termodinamikában. Az elemi munka egy intenzív mennyiség és egy extenzív mennyiség megváltozásának szorzata.

Munka	Intenzív m.	Extenzív m.	Elemi munka
Térfogati	Nyomás (-p)	Térfogat V	$\delta W_{\text{tér}} = -pdV$
Határfelületi	Fel.fesz. (γ)	Felület (A)	$\delta W_{\text{fel}} = \gamma dA$
Elektrosztat.	Potenciál (φ)	Töltés (q)	$\delta W_{\text{el}} = \varphi dq$

A munka a rendszer határfelületén fellépő energiatranszport-mennyiség, amelyet a kölcsönhatáshoz tartozó (hőmérséklettől különböző) intenzív állapotjelző inhomogenitása, a hajtóerő hoz létre.

A hő

A hő a rendszer határfelületén fellépő, anyagtranszport nélküli energiatranszport-mennyiség, amelyet a hőmérséklet-eloszlás inhomogenitása hoz létre.

Hőátmenettel járó folyamatok:

- A) Melegítés, hűtés
- B) Fázisátalakulás
- C) Kémiai reakció

A) Melegítés-hűtés:

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta T$$

c = fajlagos hőkapacitás
(fajhő) [J/kg·K]

Víz $c = 4.18$ kJ/kg·K

$$Q = C_m \cdot n \cdot \Delta T$$

C_m = moláris hőkapacitás
(mólhő) [J/kg·K]

A fenti egyenletek csak közelítő jellegűek. A hőkapacitás függ a hőmérséklettől:

$$Q = n \int_{T_1}^{T_2} C_m(T) dT$$

$$C_m(T) = \frac{1}{n} \cdot \frac{\delta Q}{dT}$$

A hő, mint a munka, útfüggvény. Ki kell jelölnünk az utat is. Leggyakoribb az állandó nyomáson vagy az állandó térfogaton végzett melegítés.

$$Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp} dT \qquad Q_v = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mv} dT$$

$C_{mp} > C_{mv}$, mert állandó nyomáson végzett melegítés során térfogati munkavégzés is van, a befektetett energiának azt is fedezni kell.

C_{mp} , C_{mv} hatványsorok formájában, pl.:

$$C_{mp} = a + bT + cT^{-2} + d \cdot T^2$$

B) Fázisátalakulás

A fázisátmenetek izoterm és izobár folyamatok. Tiszta anyag esetén vagy a hőmérsékletet vagy a nyomást választhatjuk szabadon. (Pl. a víz forráspontja 1,013 bar nyomáson 100°C).

Olvadáshőt, párolgáshőt látens hőnek hívjuk (hőt közlünk, miközben nem nő a hőmérséklet).

C) Kémiai reakció

(ezzel később foglalkozunk)

A tökéletes gáz fogalma

A tökéletes gáz jellemzői:

1. Nincs kölcsönhatás a molekulák között.
2. A molekula saját térfogata elhanyagolható az össz-térfogathoz viszonyítva.

A tökéletes gázokra érvényes az általános gáztörvény:

$$pV = nRT$$

A belső energia, a termodinamika I főtétele

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} + U$$

Belső energia U: a rendszert felépítő részecskék kinetikus és potenciális energiájának az összege. Nem foglalja magában az egész rendszernek, mint makroszkopikus testnek a kinetikus és potenciális energiáját.

A belső energia részei:

Termikus energia: az atomok, molekulák, ionok mozgásával kapcsolatos (haladó mozgás, rezgés, forgás)

Intermolekuláris energia: a molekulák közötti erőkkel kapcsolatos (pl. folyadék elpárologtatásához energia kell, mert le kell győznünk a molekulák között ható vonzó erőket)

Kémiai energia: a kémiai kötések létesítésével és felbontásával kapcsolatos.

Magenergia: a nukleonok (protonok és neutronok) közötti kölcsönhatások energiája.

A felosztást tovább folytathatjuk.

Gyakorlatilag a belső energia abszolút értékét nem tudjuk pontosan megadni, csak a változását: ΔU .

Önkényes vonatkozási ponthoz viszonyítjuk (pl. 25 °C, 1 bar nyomás - lásd „Entalpia” című fejezet)

I. főtétele: Energia-megmaradás törvénye

Elszigetelt rendszer: $\Delta U = 0$

Zárt rendszer: $\Delta U = W + Q$

Infinitezimális változásra: $dU = \delta W + \delta Q$

W: munka

Q: hő

Nyitott rendszer: lásd később.

Az entalpia

Az első főtétel: $\Delta U = W + Q$

Ha nincs munka ($\Delta V=0$), a belsőenergia-változás a hővel egyenlő.

$$\Delta U = Q_v$$

(állandó térfogaton,
ha egyéb munka nincs)

Az állandó térfogaton lejátszódó folyamatokat jól jellemzi a belső energia.

A kémiában nagyon gyakori az állandó nyomás. Ezért definiáltak egy olyan függvényt, amellyel az állandó nyomáson végbemenő folyamatokat jellemezhetjük.

Entalpia:

$$H = U + pV$$

Mértékegysége: Joule

Képezzük a teljes differenciálját.

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

Ha csak térfogati munka lehet és a változás reverzibilis:

$$dU = -pdV + \delta Q$$

$$\text{akkor } dH = \delta Q + Vdp$$

Ha a nyomás állandó:

$$dH = \delta Q_p$$

$$\Delta H = Q_p$$

Véges változásra:

$$H = U + pV$$

állandó nyomáson:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

$$\Delta U = W + Q$$

csak térfogati munka:

$$W = -p\Delta V$$

$$\Delta H = -p\Delta V + Q + p\Delta V$$

$$\Delta H = Q_p$$

Izobár folyamatban (ha nincs egyéb munka) az entalpia-változás a hővel egyenlő.

Az entalpia-változás számítása izobár melegítés ill. hűtés esetén:

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp} dT$$

$$C_{mp} = a + bT + cT^{-2} + d \cdot T^2$$

$$\Delta H = n \left[a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) - c(T_2^{-1} - T_1^{-1}) + \frac{d}{3}(T_2^3 - T_1^3) \right]$$

Fázisátalakulások:

ΔH_m (párolgás): - moláris párolgáshő

ΔH_m (olvadás): - moláris olvadáshő

A standard reakcióhő

Melegítéskor és hűtéskor a belső energiának elsősorban a termikus, másodsorban az intermolekuláris energia része változik.

Kémiai reakciókban a kémiai kötésekben rejlő energiák változnak meg.

Példa: a $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ reakcióban a H-H és az O-O kötések felszakadnak, és O-H kötések jönnek létre.

Exoterm (hőtermelő) reakcióban energia szabadul fel.

Endoterm (hőtemésztő) reakcióhoz energiára van szükség.

Exoterm (hőtermelő) és endoterm (hőemésztő) reakciók

	adiabatikus ($Q = 0$)	izoterm ($T = \text{állandó}$)
exoterm	felmelegszik	hőt ad le
endoterm	lehül	hőt vesz fel

Reakcióhőnek nevezzük az állandó hőmérsékleten a reakcióegyenlet által definiált mennyiségű átalakulás során elnyelt vagy felszabadult hőmennyiséget.

Állandó térfogaton: $\Delta_r U$, állandó nyomáson: $\Delta_r H$

Példa: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ 2 mól (4 g) hidrogén reagál egy mól (32 g) oxigénnel és 2 mól (36 g) víz keletkezik

$$\Delta_r U = 2U_m(\text{H}_2\text{O}) - 2U_m(\text{H}_2) - U_m(\text{O}_2)$$

$$\Delta_r H = 2H_m(\text{H}_2\text{O}) - 2H_m(\text{H}_2) - H_m(\text{O}_2)$$

Az így definiált reakcióhő függ a hőmérséklettől, a nyomástól, valamint a kiindulási anyagok és a termékek koncentrációjától.

Standardizálás során rögzítjük a nyomást és a koncentrációt.

A **standard reakcióhő** reakcióegyenlet által definiált mennyiségű átalakulás során elnyelt vagy felszabadult hőmennyiség, miközben $p^0 = 10^5$ Pa nyomású tiszta reagensekből ugyanilyen nyomású és azonos hőmérsékletű tiszta termékek keletkeznek.

A standardizálás tehát : 1. tiszta komponenseket
2. p^0 nyomást jelent

A hőmérséklet nincs rögzítve (bármely hőmérsékleten beszélhetünk standard reakcióhőről), de a legtöbb adat 298 K-en áll rendelkezésre.

A továbbiakban a standard állapot
jelölése: a felső indexbe írt **0**

Standard nyomás:

$$p^0 (=10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar})$$

Az entalpia jelentéséből ($\Delta H = Q_p$) következik, hogy a standard reakcióhő lényegében entalpia-változás.

Általános reakció: $\sum v_A M_A = \sum v_B M_B$

v: sztöchiometriai együttható,

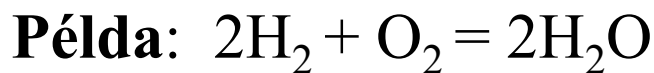
M: molekulák,

A a kiindulási anyagok, B a termékek indexe.

A standard reakcióhő (standard reakcióentalpia):

$$\Delta_r H^0 = \sum v_B H_{mB}^0 - \sum v_A H_{mA}^0$$

H_m^0 a standard moláris entalpia.



$$\Delta_r H^0 = 2H_m^0(\text{H}_2\text{O}) - 2H_m^0(\text{H}_2) - H_m^0(\text{O}_2)$$

Meg kell adni a reakcióegyenletet, valamint a résztvevő anyagok halmazállapotát.

Példák:

Standard reakcióhő 25 °C-on



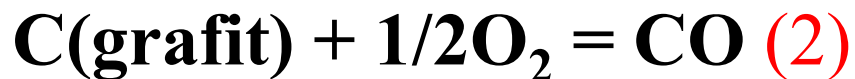
Hess tétele

Az entalpia állapotfüggvény: változása kizárólag a kezdeti és végállapottól függ (független a közbülső állapotoktól).

A megállapítás alkalmazható a reakcióhőre:

A reakcióhő független attól, hogy a reakció milyen közbülső termékeken keresztül megy végbe.

Példa: A $\text{C}(\text{grafit}) + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ (1) reakció entalpia-változása megegyezik az alábbi két reakció entalpia-változásának az összegével:



$$\Delta_r H(1) = \Delta_r H(2) + \Delta_r H(3)$$

Így, ha a három reakcióhő közül kettőt ismerünk, a harmadik kiszámítható.

Hess 1840-ben kísérleti tapasztalatok alapján állította fel tételét.

A Hess-tétel jelentősége: Nehezen vagy egyáltalán nem mérhető reakcióhőket is meghatározhatunk számításal.

A **képződéshő** az elemekből (pontosabban az elemeknek az adott hőmérsékleten legstabilabb módosulataiból) végbemenő képződési reakció reakcióhője. Jele $\Delta_f H$ (f a „formation” = képződés rövidítése).

Példa: Az SO_3 standard képződéshője az

$\text{S} + 3/2\text{O}_2 = \text{SO}_3$ reakció standard reakcióhője.

A definícióból következik, hogy az elemek képződéshője 0

(bármely hőmérsékleten).

Standard entalpiák

A belső energiának és az entalpiának nem kíséreljük meg az abszolút értékét meghatározni.

Nemzetközi megállapodás rögzíti az elemek és vegyületek standard entalpiáját.

1. **298,15 K-en** (25 °C-on) és $p^{\circ} = 10^5$ Pa nyomáson az **elemek** stabilis módosulatának az **entalpiáját 0-nak** vesszük:

$$H_m^{\circ}(298) = 0 \quad (\text{elemek})$$

25 °C-tól eltérő hőmérsékleten már nem 0 az entalpia.

Pl. 25 °C-on szilárd, T hőmérsékleten gáz halmazállapotú elem standard moláris entalpiája T Kelvinen:

$$H_m^0(T) = \int_{298}^{T_{olv}} C_{mp}^s dT + \Delta H_m^0(olv) + \int_{T_{olv}}^{T_{forr}} C_{mp}^l dT + \Delta H_m^0(pár) + \int_{T_{forr}}^T C_{mp}^g dT$$

olvadáspont

forráspont

T_{olv}

T_{forr}

298

T_{olv}

T_{forr}

Szilárd anyag
moláris hő-
kapacitása

Szilárd anyag
olvadáshője

Folyadék
moláris hő-
kapacitása

Folyadék
párolgáshője

Gőz moláris
hőkapacitása

2. A **vegyületek** standard entalpiáját **298,15 K-en** azonosnak vesszük a standard **képződéshőjükkal**.

$$H_m^0(298) = \Delta_f H^0 \quad \text{De csak 298 K-en!}$$

Minden más hőmérsékleten eltér az entalpia a képződéshőtől.

Táblázatokban: standard entalpiák 298 K-en és moláris hőkapacitás (C_{mp}) függvények

Standard reakcióhő kiszámítása T K-en:

1. Kiszámítjuk az összes résztvevő standard entalpiáját T K-en.

2. Képezzük a $\Delta_r H^0 = \sum \nu_B H_{mB}^0 - \sum \nu_A H_{mA}^0$ különbséget

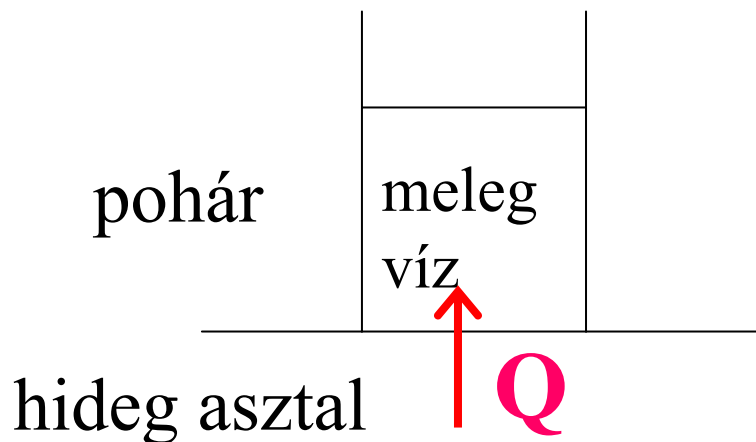
A TERMODINAMIKA II. FŐTÉTELE

Az entrópia termodinamikai
definíciója

I. főtétele: energiamegmaradás tétele. Nem mond semmit a folyamatok irányáról.

II. főtétele: természetben lejátszódó folyamatok irányára ad felvilágosítást.

Képzeljük el a következő jelenséget:



Hő megy át a hideg asztról a pohár vízbe, és a víz felforr.

Lehetséges ez?

NEM

Az entrópia definíciójához induljunk ki az I főtételeből:

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Érvényes reverzibilis és irreverzibilis folyamatokra is.

Reverzibilis folyamatokra: $dU = \delta W_{\text{rev}} + \delta Q_{\text{rev}}$

Férfogati munka: $\delta W_{\text{rev}} = -p \cdot dV$

intenzív extenzív



Fejezzük ki az elemi hőt is egy intenzív állapotjelző és egy extenzív állapotjelző infinitezimális változásának szorzataként

Az intenzív állapotjelző legyen a hőmérséklet. Az extenzívet előljük S-sel és nevezzük entrópiának:

$$\delta Q_{rev} = T \cdot dS \quad \text{Ebből fejezzük ki } dS\text{-et.}$$

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Ez az entrópia termodinamikai definícióegyenlete.

Az entrópia véges változása, ha “A” állapotból “B” állapotba kerül a rendszer:

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Mértékegysége: J/K

zoterm folyamatokban $1/T$ kihozható az integráljel elé.

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_A^B \delta Q_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

Az I. főtétele reverzibilis folyamatra: $dU = \delta W_{rev} + \delta Q_{rev}$

Az elemi munkát (ha csak térf. munka van) és az elemi hővételet helyettesítve:

$$dU = -pdV + TdS \quad \text{Zárt rendszer} \\ \text{fundamentális egyenlete}$$

(U teljes differenciálja zárt rendszerben)

S változása zárt rendszerben

S nő

melegítés

olvadás

párolgás

kiterjedés

(elegyedés)

(oldódás)

S csökken

hűtés

fagyás

kondenzálás

összenyomás

(szételegyedés)

(kicsapódás)

RENDEZETLENSÉG

NŐ

RENDEZETLENSÉG

CSÖKKEN

A II. főtétele megfogalmazása az entrópiával:

$$\Delta S \geq 0$$

(elszigetelt rendszerben)

Ha a rendszer nem elszigetelt, akkor a rendszer és a környezet együttes entrópiájára érvényes:

$$\Delta S_{\text{rendszer}} + \Delta S_{\text{környezet}} \geq 0$$

Makroszkópikus folyamatok mindig az entrópia növekedésével járnak együtt.

A termodinamika III. főtétele

Izoterm folyamatokban (pl. reakciókban)

$\Delta S = 0$, ha közelítünk **0 K**-hez.

0 K-hez közelítve ΔS 0-hoz tart.

Mekkora az entrópia abszolút értéke 0 K-en?

III. főtétele: Tiszta hibátlan kristályos anyagok zérusponti entrópiája 0.

Az entrópiának tehát van abszolút értéke
(ellentétben U-val és H-val).

T hőmérsékleten gáz halmazállapotú anyag standard
entrópiája:

$$S_m^0(T) = S_m^0(0) + \int_0^{T_{olv}} \frac{C_{mp}^s}{T} dT + \frac{\Delta H_{m,olv}}{T_{olv}} +$$
$$+ \int_{T_{olv}}^{T_{forr}} \frac{C_{mp}^l}{T} dT + \frac{\Delta H_{m,pár}}{T_{forr}} + \int_{T_{forr}}^T \frac{C_{mp}^g}{T} dT$$

A szabadenergia

A világban végbemenő változások kizárólagos termodinamikai hajtóereje az **entrópia növekedése**.

Ha nem elszigetelt a rendszer:

$$\Delta S_r + \Delta S_k \geq 0$$

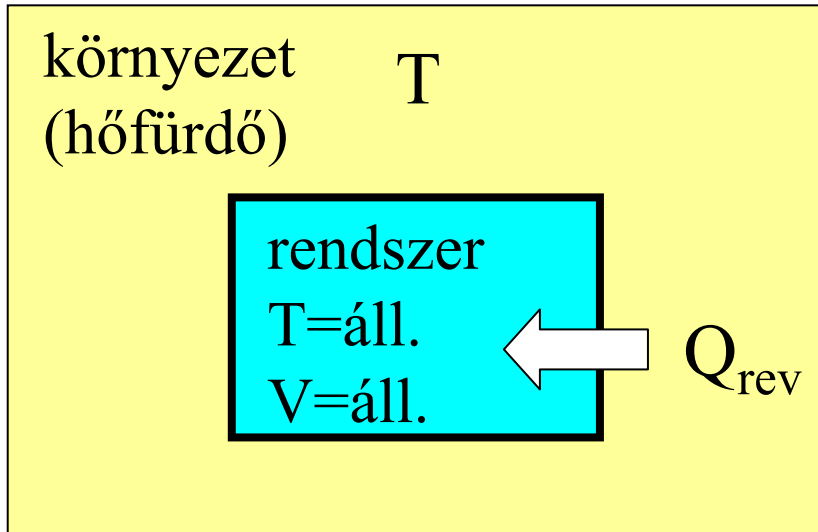
Olyan termodinamikai állapotfüggvényeket definiálunk, amelyek alkalmasak zárt, de nem elszigetelt rendszerben az egyensúly jellemzésére.

Állandó T és V: **szabadenergia (A)**

Állandó T és p: **szabadentalpia (G)**

Állandó T és V:

Egyetlen kölcsönhatás a környezettel a Q hőcsere.



(Pl. bedugott lombik, amelyben lassú folyamat megy végbe)

$$\Delta S_r + \Delta S_k \geq 0 \quad \Delta S_k = -\frac{Q_{rev}}{T}$$

Azért negatív, mert a rendszer szempontjából nézzük.

$$\Delta S_r - \frac{Q_{rev}}{T} \geq 0 \quad \cdot (-T)$$

$$Q_{rev} - T\Delta S_r \leq 0$$

(Az egyenlőtlenség értelme megváltozik.) Állandó térfogaton: $Q_{rev} = \Delta U$
 Hagyva az r indexet:

$$\Delta U - T \cdot \Delta S \leq 0$$

$$\Delta U - T \cdot \Delta S \leq 0$$

Ennek alapján definiálhatunk egy olyan függvényt, amely izoterm-izosztér folyamatban csak csökkenhet, ill. egyensúlyban minimuma van:

$$A = U - TS$$

Zárt rendszerben az izoterm-izosztér folyamatok irányát, ill. az egyensúlyt így fejezhetjük ki:

$$\Delta A_{T,V} \leq 0 \quad (\text{nincs munka})$$

$$dA_{T,V} \leq 0 \quad (\text{nincs munka})$$

Állandó hőmérsékletű és térfogatú zárt rendszerben, ha egyéb munka sincs, a szabadenergia spontán folyamatban csökken, egyensúlyban minimuma van.

A szabadenergia teljes differenciálja:

$$dA = dU - TdS - SdT \quad dU = -pdV + TdS$$

$$dA = -pdV - SdT$$

A szabadenergia változása izoterm reverzibilis folyamatban egyenlő a **munkával**. Ez a következőképpen látható be:

Írjuk fel a szabadenergia teljes differenciálját,
kössük ki T állandóságát,
ne zárjuk ki az egyéb munka lehetőségét.

$$dA_T = dU - TdS - SdT$$

$$TdS = \delta Q_{\text{rev}}$$

$$dA_T = dU - \delta Q_{\text{rev}}$$

$$dU = \delta W_{\text{rev}} + \delta Q_{\text{rev}}$$

$$dA_T = \delta W_{\text{rev}}$$

$$\Delta A_T = W_{\text{rev}}$$

Emiatt A-t munkafüggvénynek is nevezik.

Arbeit = munka (németül)

Miért „szabad” energia ?

„kötött” energia (nem alakítható munkává)

$$U = A + TS$$

A szabadentalpia

A környezettel mechanikai és termikus egyensúlyban lévő rendszer jellemzésére alkalmas ($T_r = T_k$, $p_r = p_k$).

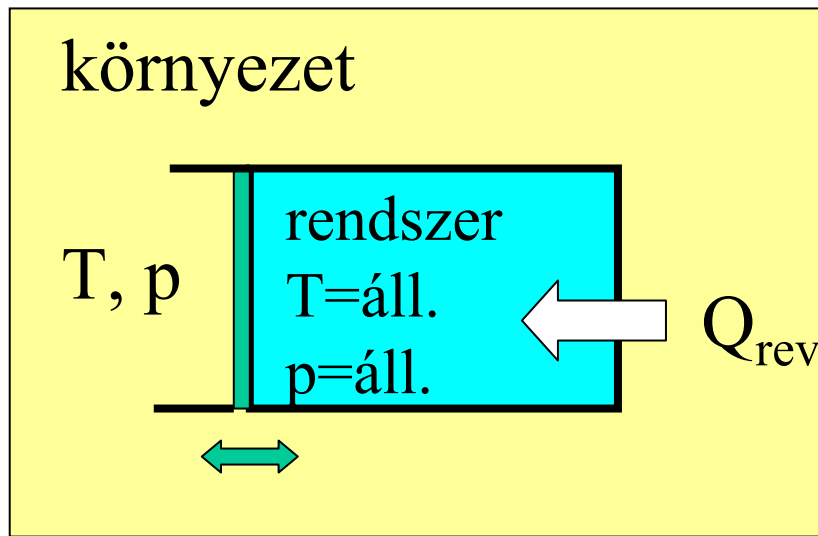
$$\Delta S_r + \Delta S_k \geq 0 \quad \Delta S_k = -\frac{Q_{rev}}{T}$$

$$\Delta S_r - \frac{Q_{rev}}{T} \geq 0 \quad \cdot (-T)$$

$$Q_{rev} - T\Delta S_r \leq 0 \quad Q_{rev} = \Delta H_r$$

(állandó nyomáson, ha nincs egyéb munka)

$$\Delta H - T \cdot \Delta S \leq 0$$



A szabadentalpia:

$$G = H - TS$$

$$\Delta G_{T,p} \leq 0 \quad (\text{nincs egyéb munka})$$

$$dG_{T,p} \leq 0 \quad (\text{nincs egyéb munka})$$

Állandó hőmérsékletű és nyomású zárt rendszerben, ha csak térfogati munka van, a szabadentalpia spontán folyamatban csökken, egyensúlyban minimuma van.

G és A a pV szorzatban különbözik egymástól (ahogy H és U)

$$G = H - TS = U + pV - TS = A + pV$$

A teljes differenciál: $dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$

Ha csak térfogati munka van: $dU = -pdV + TdS$

$$dG = Vdp - SdT$$

Állandó hőmérsékleten és nyomáson (reverzibilis folyamatban), ha nincs egyéb munka:

$$dG_{p,T} = 0$$

Ha lehet egyéb (nemtérfogati) munka is:

$$dU = \delta W_{\text{egyéb}} - p dV + T dS$$

$$dG_{p,T} = \delta W_{\text{egyéb}}$$

$$\Delta G_{p,T} = W_{\text{egyéb}}$$

Izoterm-izobár reverzibilis folyamatban a szabadentalpia változása egyenlő az egyéb (nemtérfogati) munkával.

Tiszta anyag kémiai potenciálja:

$$G = n \cdot G_m \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} \quad \mu = G_m \quad [\text{Joule/mol}]$$

Standard szabadentalpiák

Szabadentalpiák jelentősége: kémiai egyensúlyok számításában.

A szabadentalpia definícióegyenletében szerepel az **entalpia** és az **entrópia**: $G = H - TS$

Az **entrópia 0 szintjét a III. főtétele**, az **entalpia 0 szintjét megállapodás rögzíti**.

A szabadentalpiára már nem alkalmazunk az entalpiához hasonló konvenciót, hanem H-ből és S-ből számítjuk.

A standard moláris szabadentalpia: $G_m^0 = H_m^0 - T \cdot S_m^0$

Így az elemek standard szabadentalpiája még 298 K-en sem 0.

Standard reakcióhő mintájára: standard reakciószabadentalpia: $\Delta_r G^0$.

$$\Delta_r G^0 = \sum \nu_B G_{mB}^0 - \sum \nu_A G_{mA}^0$$

Standard képződési szabadentalpia: annak a reakciónak a szabadentalpia-változása, amelynek során egy vegyület elemeiből képződik úgy, hogy valamennyi reaktáns standard állapotban van. Jele: $\Delta_f G^0$.

Tökéletes gáz szabadentalpiája

A moláris szabadentalpia nyomásfüggését vizsgáljuk (állandó hőmérsékleten).

A szabadentalpia teljes differenciálja (1 mol anyagra):

$$dG_m = V_m dp - S_m dT$$

Állandó hőmérsékleten a második tag elhagyható.

V_m a tökéletes gáztörvényből:

$$V_m = \frac{RT}{p}$$

$$dG_m = RT \frac{dp}{p}$$

Integráljuk p^0 standard nyomástól p nyomásig.

$$G_m - G_m^0 = RT(\ln p - \ln p^0) = RT \ln \frac{p}{p^0}$$

$$G_m = G_m^0 + RT \ln \frac{p}{p^0} \longrightarrow \mu = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}$$

A szabadentalpia tehát a nyomás növelésével nő (az entrópia csökken).

A kémiai potenciál

Gibbs vezette be 1875-ben. Jele: μ [Joule/mol]

A „potenciál” szó fizikai analógiákra utal:

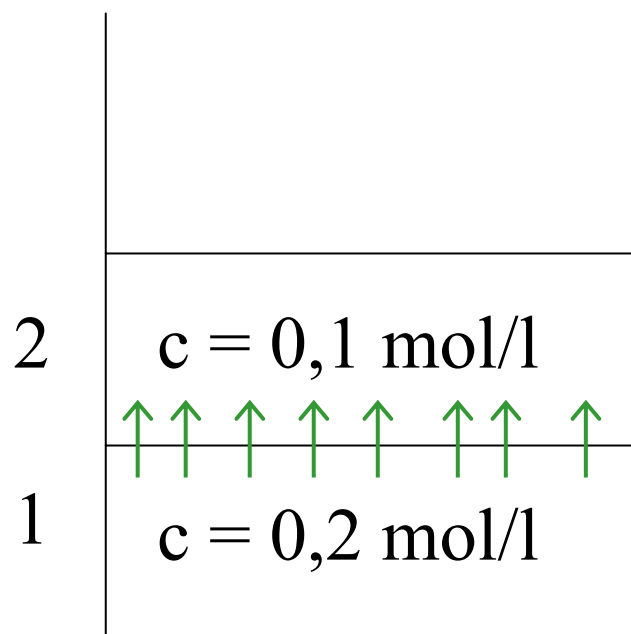
Tömeg a nagyobb gravitációs potenciálú helyről a kisebb felé mozog.

Töltés a nagyobb elektromos potenciálú helyről a kisebb felé mozog.

Kémiai anyag a nagyobb kémiai potenciálú helyről a kisebb felé mozog. (Diffúzió útján)

Miért van szükség kémiai potenciálra? Nem elég a koncentráció? Példák:

1. Két különböző koncentrációjú vizes NaCl oldatot rétegezzünk egymásra.



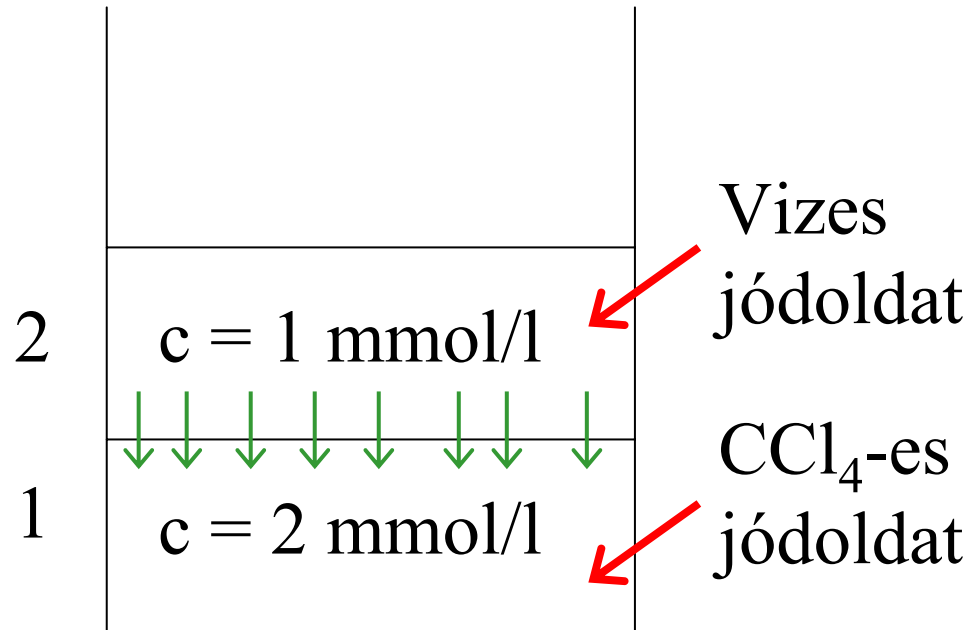
$$c_{\text{NaCl}}(1) > c_{\text{NaCl}}(2)$$

$$\mu_{\text{NaCl}}(1) > \mu_{\text{NaCl}}(2)$$

Diffúzió indul el a nagyobb koncentrációjú (kémiai potenciálú) helyről a kisebb koncentrációjú (kémiai potenciálú) hely felé.

Ennek értelmezéséhez nincs szükség μ -re.

2. Két különböző oldószer, víz és CCl_4 . Oldott anyag: jód.
A jód koncentrációja nagyobb a CCl_4 -ben, mint a vízben.



A jód a vízből diffundál a CCl_4 -be, mert a CCl_4 -ben kisebb a kémiai potenciálja (bár a koncentrációja nagyobb).

$$c_{\text{jód}}(1) > c_{\text{jód}}(2)$$

$$\mu_{\text{jód}}(1) < \mu_{\text{jód}}(2)$$

Itt már szükség van μ -re.

A kémiai potenciálnak nagyon fontos szerepe lesz az elegyek tárgyalásában.

Eddig főleg **zárt rendszerekkel** foglalkoztunk - az anyagmennyiség nem változik.

Ekkor a szabadentalpia teljes differenciálja (ha nincs egyéb munka):

$$dG = Vdp - SdT \quad G = G(T,p)$$

Ha az anyagmennyiség is változhat (**nyitott rendszer**), a szabadentalpia az n_i -ktől is függ:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} dn_i$$

$$n_i = n_1, n_2, n_3, \text{ stb.} \quad j \neq i$$

A Σ -nak annyi tagja van, ahány komponensű a rendszer.

Pl. kétkomponensű rendszerben:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} dn_2$$

Az anyagmennyiség szerinti deriváltakat kémiai potenciáloknak nevezzük.

Az i -ik komponens kémiai potenciálja:

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

Valamely komponens kémiai potenciálja megegyezik a rendszer szabadentalpiájának a megváltozásával, ha végtelen mennyiségű elegyhez a komponens egy mólját adjuk.

(Azért végtelen, hogy közben ne változzon az összetétel.)

G teljes differenciálja nyitott rendszerben:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} dn_i$$

Rövidebben:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Állandó nyomáson és hőmérsékleten:

több komponens

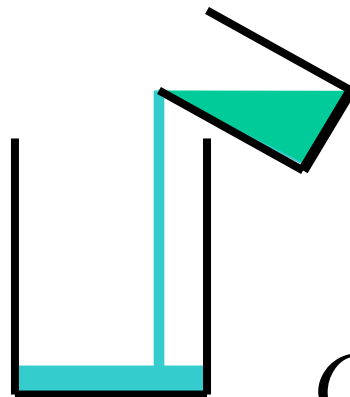
$$dG_{p,T} = \sum_i \mu_i dn_i$$

két komponens

$$dG_{p,T} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

Integráljuk (állandó összetétel mellett):

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$



$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2$$

Az elegy szabadentalpiája additíve tevődik össze a komponensek kémiai potenciáljából.

Egykomponensű (tiszta) anyagok kémiai potenciálja:

$$G = n \cdot G_m \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} = G_m$$

Tiszta anyag kémiai potenciálja egyenlő a moláris szabadentalpiával.

Tökéletes gáz kémiai potenciálja:

$$G_m = G_m^0 + RT \ln \frac{p}{p^0} \quad \mu = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}$$
$$\mu = G_m \quad \mu^0 = G_m^0$$

Standard kémiai potenciál = standard moláris szabadentalpia (1 mol tökéletes gáz szabadentalpiája p^0 nyomáson és az adott hőmérsékleten).

A fázisegyensúlyok feltétele

Vegyünk egy többfázisú, többkomponensű rendszert.

F: fázisok száma

K: komponensek száma.

Példa: butanol-víz rendszer

$$K = 2$$

$$F = 3$$

gőz

Bu+ víz

folyadék

Bu+ víz

folyadék

víz+Bu

Egyensúlyban a hőmérséklet is és a nyomás is azonos minden fázisban.

$$dG_{p,T} = \sum \mu_i dn_i = 0$$

Részletezve K komponensre és F fázisra:

$$dG_{p,T} = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^K \mu_i^j dn_i^j = 0$$

Tegyük fel, hogy állandó nyomáson és hőmérsékleten az i -ik komponensből dn_i mol megy át a j -ik fázisból a k -ik fázisba. (A többi komponens mennyisége változatlan marad.)

$$dn_i^k = dn_i \quad dn_i^j = -dn_i$$

$$dG = dn_i^k \mu_i^k + dn_i^j \mu_i^j$$

$$dG = dn_i \mu_i^k - dn_i \mu_i^j$$

$$dG = dn_i \left(\mu_i^k - \mu_i^j \right)$$

$$dG = dn_i (\mu_i^k - \mu_i^j)$$

Egyensúlyban $dG = 0$, $dn_i \neq 0$, tehát:

$$\mu_i^k = \mu_i^j$$

Az i -ik komponens kémiai potenciálja a két kiválasztott fázisban egyenlő.

Nem tettünk kikötést arra, hogy melyik két fázist válasszuk.

Általában bármelyik kettőt párosíthatjuk, anélkül, hogy érvényét veszítené a fenti egyenlet.

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^j = \dots \mu_i^F = \mu_i$$

Egyensúlyban valamely szabadon megoszló komponens kémiai potenciálja az összes egymással érintkező fázisokban azonos.

Ha nincs egyensúly. Önként végbemenő folyamat:

$$dG_{p,T} < 0$$

$$dn_i (\mu_i^k - \mu_i^j) < 0 \quad dn_i > 0 \quad \mu_i^j > \mu_i^k$$

Önként végbemenő folyamatban minden komponens abból a fázisból, amelyben a kémiai potenciálja nagyobb, abba a fázisba megy át, amelyben a kémiai potenciálja kisebb.

A j-ik fázisból megy át a k-ik fázisba

Raoult törvénye

A tökéletes gáztörvény támpontot ad a gázok és gőzök termodinamikai viselkedésének vizsgálatához (még akkor is, ha nagy eltérés van a tökéletes viselkedéstől).

Hasonló segítséget jelent, ha oldatokban is sikerül definiálnunk az ideális viselkedést, és a reális rendszereket az ehhez viszonyított eltéréssel jellemezzük.

Tökéletes gáz: nincsenek kohéziós erők

Ideális elegy (gáz, folyadék, szilárd): egyforma kohéziós erők a különböző molekulák között.

A komponens parciális gőznyomása annak a mértéke, mennyire „érezik jól magukat” a molekulák az oldatban.

Nagy gőznyomás nagy menekülési hajlamot, nagy kémiai potenciált jelent.

Megfordítva: minél kisebb a komponens kémiai potenciálja az oldatban, annál kisebb a parciális nyomása a gőztérben.

Raoult törvénye szerint ideális oldatban a komponens parciális nyomása a gőztérben egyenesen arányos a móltörtjével a folyadékfázisban.

$$p_i = x_i \cdot p_i^*$$

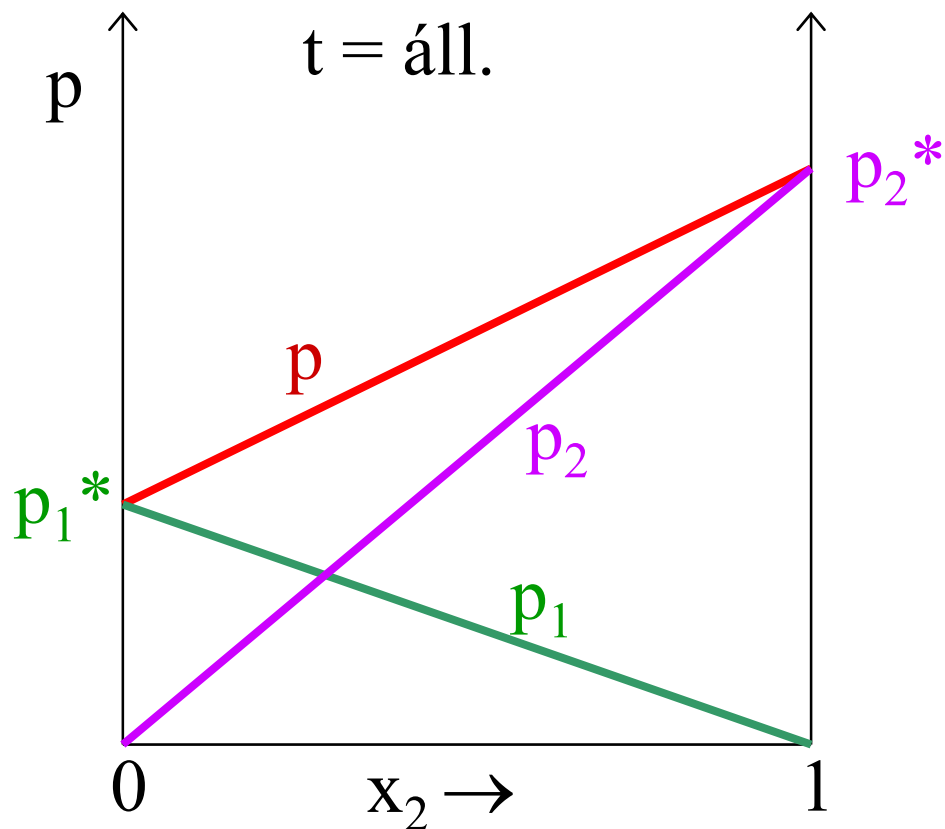
Ha $x_i = 1$, $p_i = p_i^*$

p_i^* : a tiszta komponens gőznyomása (tenziója) az adott hőmérsékleten.

Hogyan változik egy kétkomponensű rendszer gőznyomása az összetétel függvényében?

$$p_1 = x_1 \cdot p_1^* \quad p_2 = x_2 \cdot p_2^* \quad p = p_1 + p_2$$

A nyomás összetételfüggése ideális elegyre
(tenziódiagram):



Eltérés az ideális viselkedéstől

A különböző molekulák között kisebb vagy nagyobb vonzás van, mint az azonos molekulák között.

Így a „menekülési hajlam” nagyobb vagy kisebb, mint ideális esetben lenne.

$$p_i \neq x_i \cdot p_i^*$$

$$a_i \neq x_i \quad \gamma_i \neq 1$$

$$p_i = a_i \cdot p_i^*$$

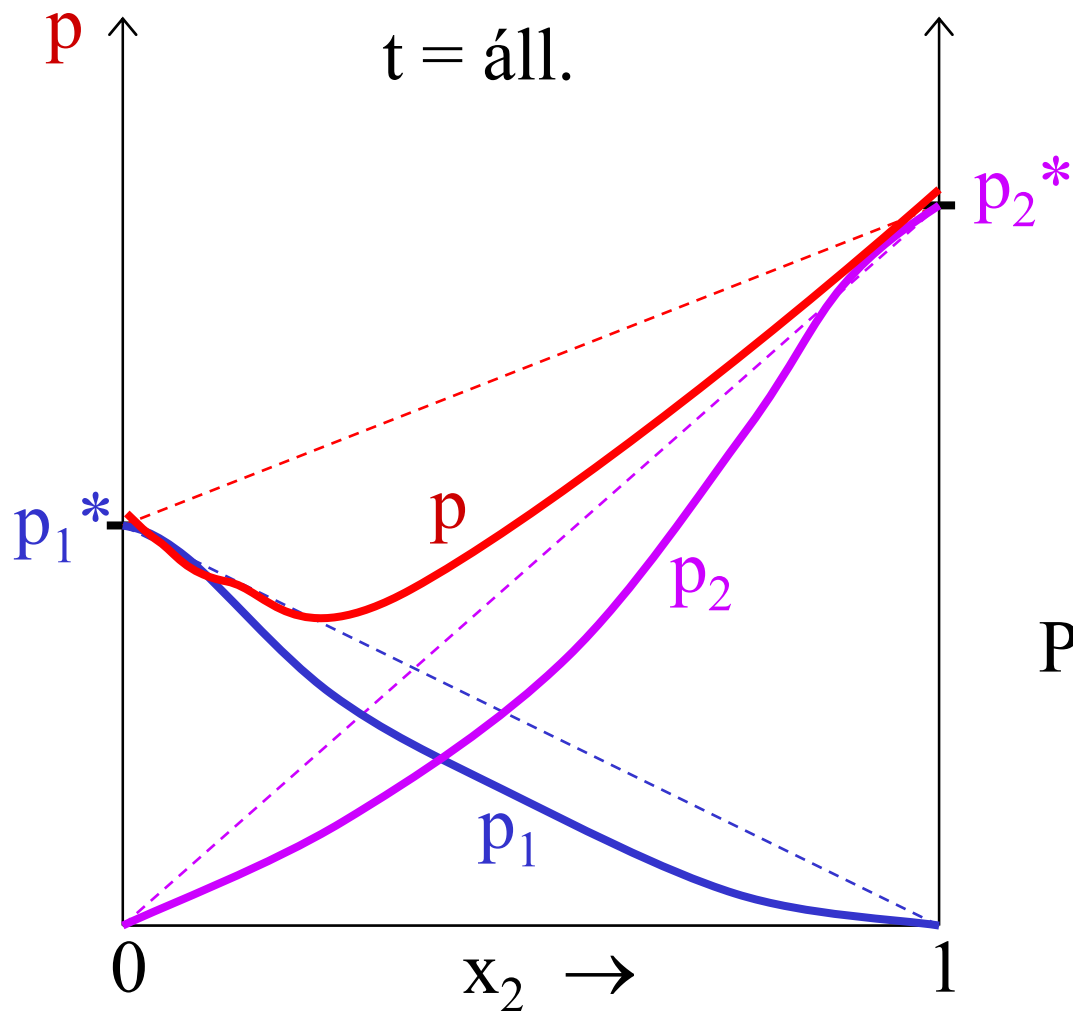
↑
aktivitás

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i$$

↑
aktivitási koefficiens

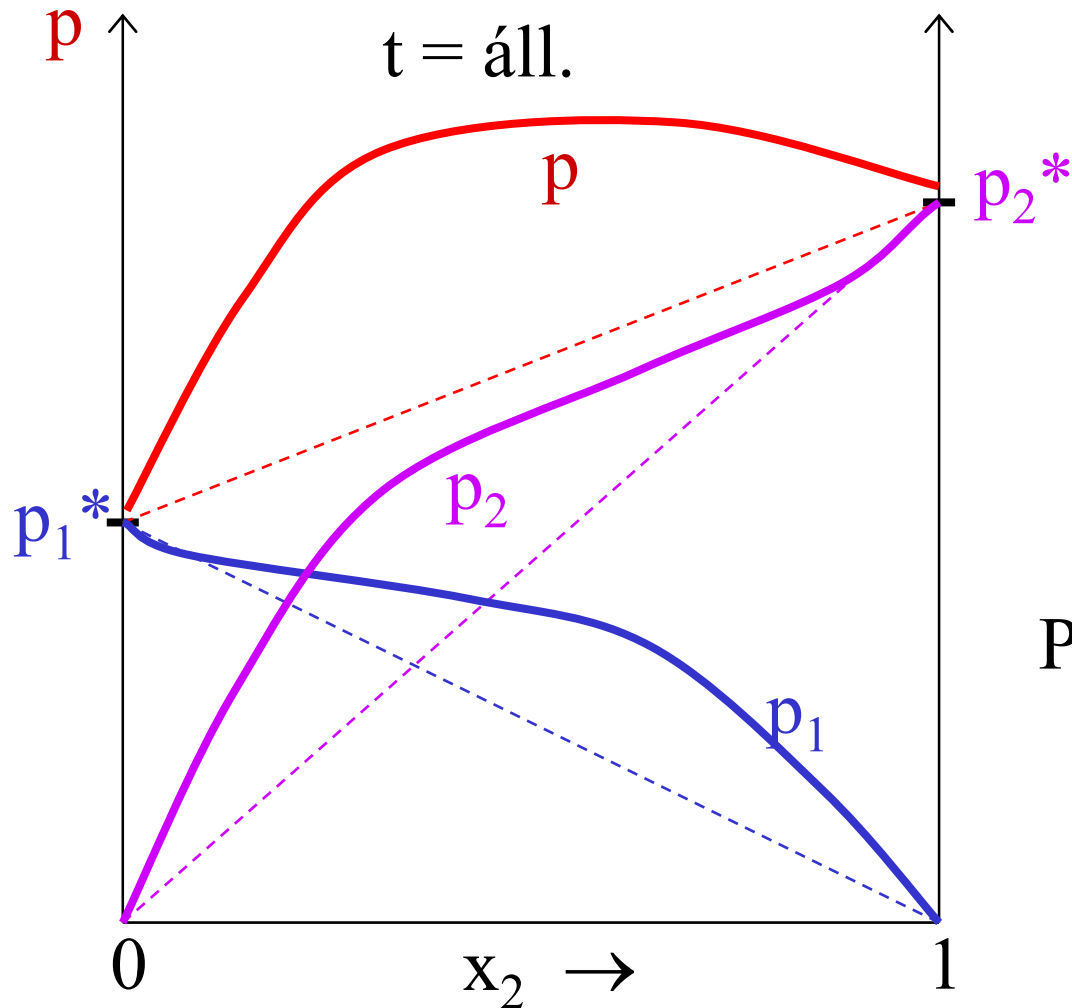
Az aktivitás egy olyan mennyiség, amelyet a móltört helyébe írva az ideális elegyekben levezetett összefüggések reális elegyekben is érvényesek lesznek.

Reális elegyek tenziódiagramja - negatív eltérés:



Pl. 1: kloroform
2: aceton

Reális elegyek tenziódiagramja - pozitív eltérés:



Pl. 1: víz
2: dioxán

Kémiai potenciál folyadékelegyekben

Kifejezést vezetünk le kémiai potenciál számítására.

Felhasználjuk a Raoult-törvényt.

Egyensúlyban a komponens kémiai potenciálja egyenlő a folyadék- és gőzfázisban

Gőzt tökéletes gáznak tekintjük.

gőz	μ_i^g
foly.	μ_i

$$\mu_i = \mu_i^g = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i}{p^0}$$

1. Ideális folyadékkezelegy

$$p_i = x_i \cdot p_i^* \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{x_i \cdot p_i^*}{p^0}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i^*}{p^0} + RT \ln x_i$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$$

Csak T-től függ: μ_i^*

gőz	μ_i^g
foly	μ_i

$$\mu_i = \mu_i^g = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i}{p^0}$$

2. Reális folyadékkezelegy

$$p_i = a_i \cdot p_i^* \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{a_i \cdot p_i^*}{p^0}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i^*}{p^0} + RT \ln a_i$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i$$

Csak T-től függ: μ_i^*

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i \quad a_i = \gamma_i x_i$$

Ha $x_i \rightarrow 1$, $\gamma_i \rightarrow 1$, $a_i \rightarrow 1$ (tiszta anyag)


μ_i^* : tiszta folyadék kémiai potenciálja az adott hőmérsékleten és p^* nyomáson \rightarrow standard kémiai potenciál

$\mu_i^* \approx \mu_i^0$ folyadékok kémiai potenciálja csak kicsit függ a nyomástól $\rightarrow \mu_i^*$ helyettesíthető μ_i^0 -vel:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Aktivitások és standard állapotok

Általában így írjuk fel a kémiai potenciált:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$


Standard kémiai
potenciál

Aktivitás (mindig dimenziómentes)

1. Tökéletes gázok $a_i = \frac{p_i}{p_0}$ (parciális nyomás per standard nyomás)

Standard állapot: p^0 nyomás
tökéletes viselkedés

2. Oldatok (a komponenst oldott anyagnak tekintjük)
Az összetéelt koncentrációban vagy molalitásban
fejezzük ki.

koncentráció (mol/dm³)

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln \left({}^c \gamma_i \frac{c_i}{c^0} \right)$$

$$a_i = {}^c \gamma_i \cdot \frac{c_i}{c^0}$$

${}^i \gamma_c$: koncentrációra vonatkozó
aktivitási koefficiens

c^0 : egységnyi koncentráció (1 mol/dm³)

o hígításban

$$c_i \rightarrow 0$$
$$c\gamma_i \rightarrow 1$$
$$a_i \rightarrow c_i$$

Standard állapotnak nem választhatjuk a ∞ híg oldatot, mert a_i 0-hoz tart, logaritmus $-\infty$ -hez.

A standard állapot mindig az egységnyi aktivitású állapot.

$$c_i \rightarrow 1 \text{ mol/dm}^3$$

$$c\gamma_i \rightarrow 1$$

$$a_i \rightarrow c_i/c^0$$

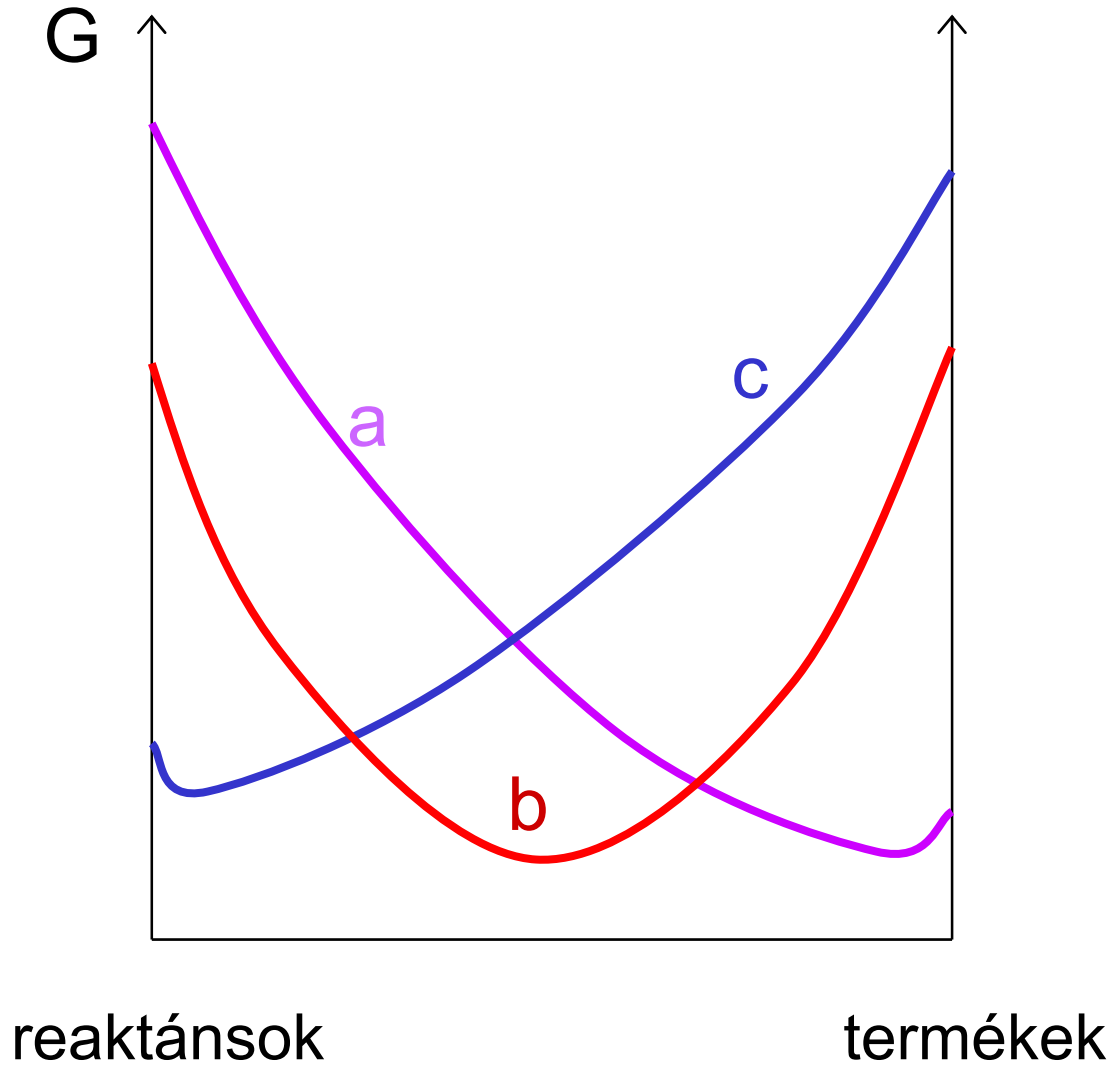
Ez egy hipotetikus (fiktív) állapot: egységnyi koncentráció, de olyan viselkedés, mintha ∞ híg lenne az oldat.

A termodinamikai egyensúlyi állandó

Az alábbi megfontolásokat alkalmazzuk

1. Adott hőmérsékleten és nyomáson az egyensúlyt a rendszer szabadentalpiájának a minimuma jelenti.
2. A szabadentalpia a kémiai potenciálokból additíve tevődik össze. $G = \sum n_i \mu_i$
3. A kémiai potenciálok függenek az összetételtől:
($\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$). Egy reakcióelegyben van tehát egy olyan összetétel, amelyhez minimális szabadentalpia tartozik. Ez az egyensúlyi összetétel.

Kvalitatív tárgyalás - Az ábrán 3 eset látható



- a) G minimuma közel van a termékekhez: a reakció „teljesen végbemegy”.
- b) Egyensúlyban a kiindulási anyagok és termékek hasonló arányban vannak jelen.
- c) Az egyensúly a tiszta reaktánsokhoz van közel, „nem játszódik le” a reakció.

Kvantitatív tárgyalás

$$\sum \nu_A M_A = \sum \nu_B M_B \quad \text{pl. } N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

3 eset lehetséges az összetételtől függően

$$1) \quad \sum \nu_A \mu_A > \sum \nu_B \mu_B \quad \text{pl. } \mu_{N_2} + 3\mu_{H_2} > 2\mu_{NH_3}$$

Balról jobbra mehet a reakció, mert ez jár G csökkenésével

$$2) \quad \sum \nu_A \mu_A < \sum \nu_B \mu_B \quad \text{pl. } \mu_{\text{N}_2} + 3\mu_{\text{H}_2} < 2\mu_{\text{NH}_3}$$

Jobbról balra mehet a reakció.

$$3) \quad \sum \nu_A \mu_A = \sum \nu_B \mu_B \quad \text{pl. } \mu_{\text{N}_2} + 3\mu_{\text{H}_2} = 2\mu_{\text{NH}_3}$$

Egyensúly!

$$\sum \nu_B \mu_B - \sum \nu_A \mu_A = 0$$

$$\Delta_r \mu = \Delta_r G = 0$$

Reakció-szabadentalpia

$$\text{pl. } \Delta_r G = 2\mu_{\text{NH}_3} - \mu_{\text{N}_2} - 3\mu_{\text{H}_2} = 0$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

$$\Sigma(v_B \mu_B^0 + v_B RT \ln a_B) - \Sigma(v_A \mu_A^0 + v_A RT \ln a_A) = 0$$

$$\Sigma v_B \mu_B^0 - \Sigma v_A \mu_A^0 + RT \left(\Sigma \ln a_B^{v_B} - \Sigma \ln a_A^{v_A} \right) = 0$$

Logaritmusok összege = szorzat logaritmus

Logaritmusok különbsége = hányados logaritmus

$$\Sigma v_B \mu_B^0 - \Sigma v_A \mu_A^0 + RT \ln \frac{\Pi a_B^{v_B}}{\Pi a_A^{v_A}} = 0$$

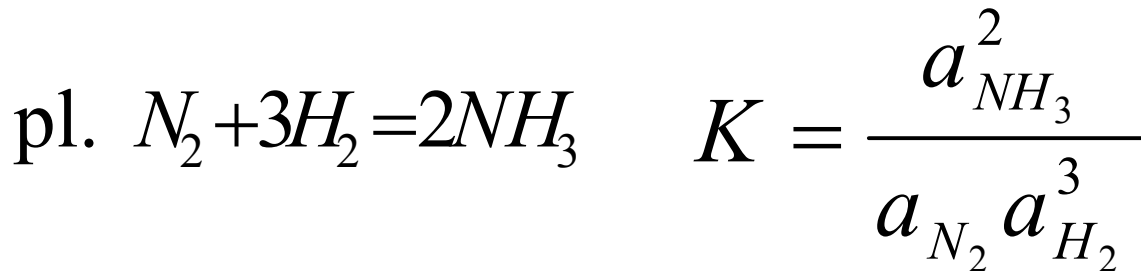
A Π jelentése: össze kell szorozni az utána lévő mennyiségeket.

$$\Delta_r \mu^0 = \Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

standard reakció-
szabadentalpia

egyensúlyi
állandó

$$K = \frac{\prod a_B^{v_B}}{\prod a_A^{v_A}}$$



A K egyensúlyi állandó csak a hőmérséklettől függ.

Nem függ a nyomástól és a koncentrációtól.

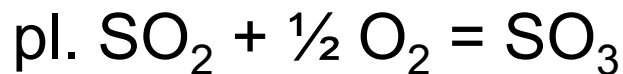
A koncentrációk (ill. parciális nyomások) úgy “állnak be”, hogy teljesüljön K állandósága.

Az egyensúlyi állandó gázfázisban

Tökéletes gázok közelítés: $a_i = \frac{p_i}{p^0}$

$$K = \frac{\prod \left(\frac{p_B}{p^0} \right)^{\nu_B}}{\prod \left(\frac{p_A}{p^0} \right)^{\nu_A}} \quad K = \frac{\prod p_B^{\nu_B}}{\prod p_A^{\nu_A}} \cdot (p^0)^{\sum \nu_A - \sum \nu_B}$$
$$K = K_p (p^0)^{-\Delta \nu}$$

$\Delta \nu$: molekulaszám-változás



$$\Delta \nu = 1 - 0,5 - 1 = -0,5$$

Az egyensúlyi állandó folyadékfázisban

$$a_i = \frac{{}^c \gamma_i c_i}{c^0}$$

$$K = \frac{\prod \left(\frac{{}^c \gamma_B c_B}{c^0} \right)^{\nu_B}}{\prod \left(\frac{{}^c \gamma_A c_A}{c^0} \right)^{\nu_A}} = \frac{\prod {}^c \gamma_B^{\nu_B}}{\prod {}^c \gamma_A^{\nu_A}} \cdot \frac{\prod c_B^{\nu_B}}{\prod c_A^{\nu_A}} \cdot (c^0)^{\sum \nu_A - \sum \nu_B}$$

$$K = K_\gamma \cdot K_c \cdot (c^0)^{-\Delta \nu} \quad K_c = \frac{\prod c_B^{\nu_B}}{\prod c_A^{\nu_A}}$$