

# A kémiai egyensúlyi rendszerek



Henry-Louis **Le Chatelier** (1850-1936)

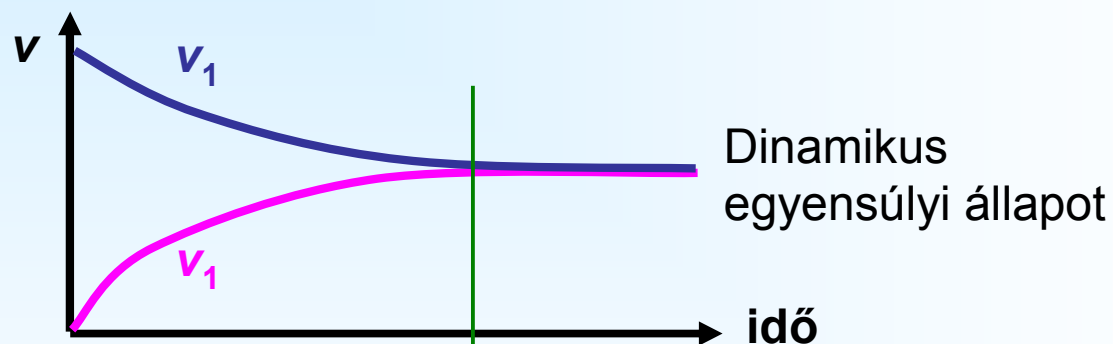


Karl Ferdinand Braun (1850-1918)

# A kémiai egyensúly

A kémiai egyensúlyok tana azokkal a kémiai folyamatokkal foglalkozik, amelyek a gyakorlati körülmények között megfordíthatóak.

A zárt rendszerekben végbemenő folyamatok mind egyensúlyra vezetnek. Az egyensúly azt jelenti, hogy az ellentétes irányú folyamatok egy bizonyos idő eltelte után azonos sebességgel folynak, így a külső szemlélő az egyensúly beállta után a rendszerben már nem észlel változást.



A dinamikus egyensúlyi állapot legfontosabb jellemzői:

- **dinamikus**, mert bármelyik résztvevő hozzáadása, vagy elvétele hatására az egyensúly „kibillen” az egyensúlyi állapotából,
- **külső tényezők** (hőmérséklet, nyomás) az egyensúlyt megváltoztatják,
- az egyensúly **bármelyik irányból** elérhető.

# A tömeghatás törvénye

Általánosságban:

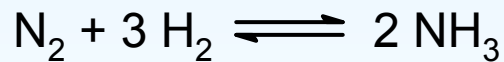


$$K_c = \frac{[K]^k [L]^l [M]^m \dots}{[A]^a [B]^b [C]^c \dots}$$

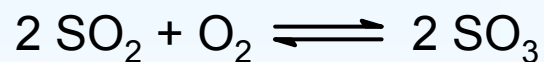
A kémiai reakció során az egyensúlyba jutott rendszerben a keletkezett anyagok megfelelő hatványon vett koncentrációinak szorzata osztva a kiindulási anyagok megfelelő hatványon vett koncentrációinak szorzatával állandó hőmérsékleten állandó értéket ad.

Ez az ún. **egyensúlyi állandó**  $K_c$ .

Néhány példa:



$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$$



$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}$$



$$K_c = \frac{[COCl_2]}{[Cl_2] \cdot [CO]}$$

## Példa a tömeghatás törvényre

Számítsuk ki az egyensúlyi összetételt, ha 1 mol ecetsavat és 1 mol etanolt elegyítünk! A reakció egyensúlyi állandója  $K_c = 4$ .

|                           | $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ |             |       |       |
|---------------------------|---|-------------|-------|-------|
| Kiindulási anyagmennyiség | 1 mol   | 1 mol       | 0 mol | 0 mol |
| Reagált anyagmennyiség    | x mol   | x mol       | x mol | x mol |
| Egyensúlyi anyagmennyiség | (1 - x) mol   | (1 - x) mol | x mol | x mol |

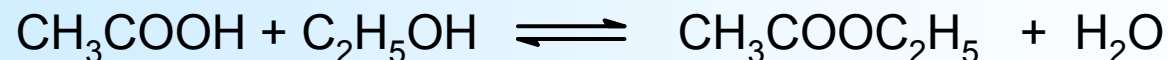
$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

$$4 = \frac{x^2}{(1-x) \cdot (1-x)} \quad \Rightarrow \quad x = \frac{2}{3} \text{ mol}$$

|                                  |            |            |  |            |            |
|----------------------------------|------------|------------|--|------------|------------|
| <b>Egyensúlyi anyagmennyiség</b> | <b>1/3</b> | <b>1/3</b> |  | <b>2/3</b> | <b>2/3</b> |
|----------------------------------|------------|------------|--|------------|------------|

## Példa a tömeghatás törvényre

Számítsuk ki az egyensúlyi összetételt, ha 5 mol ecetsavat és 1 mol etanolt elegyítünk! A reakció egyensúlyi állandója  $K_c = 4$ .



|                           |       |       |  |       |       |
|---------------------------|-------|-------|--|-------|-------|
| Kiindulási anyagmennyiség | 5 mol | 1 mol |  | 0 mol | 0 mol |
| Reagált anyagmennyiség    | x     | x     |  | x     | x     |
| Egyensúlyi anyagmennyiség | 5 - x | 1 - x |  | x     | x     |

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

$$4 = \frac{x^2}{(5-x) \cdot (1-x)} \quad \Rightarrow \quad x = 0,945 \text{ mol}$$

|                           |       |       |  |       |       |
|---------------------------|-------|-------|--|-------|-------|
| Egyensúlyi anyagmennyiség | 4,055 | 0,055 |  | 0,945 | 0,945 |
|---------------------------|-------|-------|--|-------|-------|

# A legkisebb kényszer elve

A Le Chatelier-Braun elv kimondja, hogy az egyensúlyi rendszerekben valamilyen külső hatásra mindig olyan irányú változás indul meg, amely a külső hatás csökkenő érvényesülését eredményezi.

Ez lehetőséget ad arra, hogy az egyensúlyi reakciók lejátszódását a kívánt irányba befolyásoljuk.

## Lehetőségek

1. Hőmérséklet Exoterm, azaz hőtermelő reakció egyensúlyának eltolása a keletkezés (felső nyíl irányába) hőelvonással (hűtéssel) lehetséges.

A hőelvonásra, mint külső hatásra, a rendszer úgy válaszol, hogy a hőtermelő folyamattal igyekszik pótolni az elvont hőt, hogy ezáltal a rendszer hőmérséklete ne változzon.

Endoterm, azaz hőtelnyelő reakció egyensúlyának eltolása a keletkezés (felső nyíl irányába) hőközléssel (melegítéssel) lehetséges.

A hőközlésre, mint külső hatásra, a rendszer úgy válaszol, hogy a hőelnyelő folyamattal igyekszik felemészteni a közölt hőt, hogy ezáltal a rendszer hőmérséklete ne változzon.

Pl.: a  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$  reakció **exoterm**, a **hűtés** kedvez az ammóniatermelésnek.

a  $2 \text{CH}_4 \rightleftharpoons 2 \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$  reakció **endoterm**, a hőmérséklet **növelése** kedvez az acetiléntermelésnek.

## 2. Nyomás

Térfogat-növekedéssel járó reakció egyensúlyának eltolása a keletkezés (felső nyíl irányába) nyomás csökkentésével lehetséges. (Gázfázisú reakciók esetén a térfogat-növekedés az anyagmennyiség növekedésével együtt jár.)

A nyomás csökkentésre, mint külső hatásra, a rendszer úgy válaszol, olyan folyamattal indul be, ami növeli az anyagmennyiséget, ezáltal a nyomáscsökkenést kompenzálni igyekszik.

Térfogat-csökkenéssel járó reakció egyensúlyának eltolása a keletkezés (felső nyíl irányába) nyomás növelésével lehetséges. (Gázfázisú reakciók esetén a térfogat-csökkenés az anyagmennyiség csökkenésével együtt jár.)

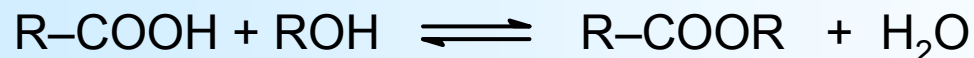
A nyomás növelésére, mint külső hatásra, a rendszer úgy válaszol, olyan folyamattal indul be, ami csökkenti az anyagmennyiséget, ezáltal a nyomásnövekedést kompenzálni igyekszik.

Pl.: a  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$  reakciónak a nyomás növelése kedvez.

a  $2 \text{CH}_4 \rightleftharpoons 2 \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$  reakciónak a nyomás csökkentése kedvez.

### 3. Anyagmennyiségek

Az egyensúlyi reakciók lejátszódásának kedvez, ha a rendszerből elvonjuk a keletkezett anyagot.



A fenti észerezési reakciónak kedvez, ha a rendszerből kidesztilláljuk az észtert (vagy a vizet).

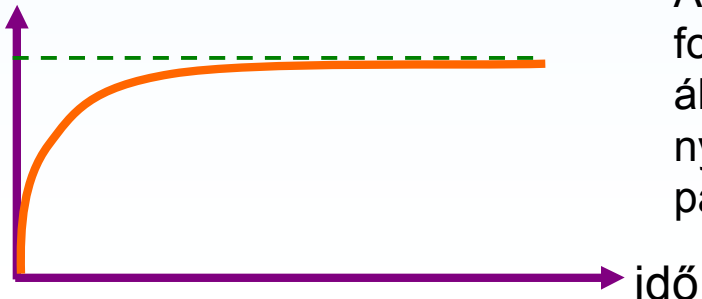
Hasonlóan kedvez az egyensúlyi reakciók lejátszódásának, ha a kiindulási anyagok valamelyikét feleslegben alkalmazzuk. (Lásd a korábbi számítási feladatot.)

#### Az egyensúlyi konverzió

Láttuk, hogy az egyensúlyi folyamatok soha nem játszódnak le teljes mértékben. Az átalakulás mértékét egy törtszámmal fejezzük ki, amely mindig a kiindulási anyagok valamelyikére vonatkozik. A konverzió azt fejezi ki, hogy a kiindulási anyag hányad része alakult végtermékké. (100-zal szorozva hány százalék alakult végtermékké).

A korábbi számítási feladat első részében az egyensúlyi konverzió  $2/3$  (66,7%), a feladat második részében a konverzió 0,945 (94,5%) volt az alkoholra nézve.

Konverzió



A konverzió az egyensúlyra vezető folyamatban folyamatosan változik, és a dinamikus egyensúlyi állapotban a legnagyobb. Ezt a konverziót tudjuk a nyomás, hőmérséklet és koncentráció paraméterekkel számunkra kedvezően befolyásolni.



# Homogén egyensúlyok

Homogén egyensúlyról akkor beszélünk, ha valamennyi anyag azonos fázisban van.

Gyakorlati szempontból legfontosabbak a gázreakciók és az elektrolitokban lejátszódó egyensúlyi folyamatok.

## A disszociációs egyensúlyok

Disszociációs folyamat = bomlási folyamat

Jellemzése: 1. **Disszociáció fokával:**

$\alpha$  a disszociált anyagmennyiség és a kiindulási anyagmennyiség hányadosa.

$$\alpha = \frac{n_d}{n}$$

2. **Disszociációs folyamatra felírt egyensúlyi állandóval:  $K_d$**

A disszociáció (bomlás) eredményeként megnövekszik a rendszerben lévő részecskék száma, amit a van't Hoff-tényezővel tudunk megadni:  $i = 1 + \alpha(v - 1)$ , ahol  $v$  az egy mól anyagból a bomlási egyenletből sztöchiometriailag keletkezett anyagmennyiség.

# Gázok termikus disszociációja

Ha egy gáz a hőmérséklet hatására bomlik, azaz termikus disszociációt szenved, akkor megnövekszik a részecskék száma. Ennek hatására csökken az átlagos moláris tömeg, és nő a gáz nyomása.

$$\bar{M} = \frac{M}{i}$$

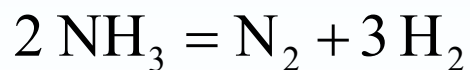
$$pV = inRT$$

Példa: Hány százalékos az ammónia disszociációja, ha 400 °C hőmérsékleten és 25 bar nyomáson 3,93 kg/m<sup>3</sup> a sűrűsége?

$$\rho = \frac{p\bar{M}}{RT} \Rightarrow \bar{M} = \frac{\rho RT}{p} = \frac{3,93 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 8,314 \frac{\text{Nm}}{\text{mol K}} \cdot 673 \text{ K}}{25 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 0,008796 \frac{\text{kg}}{\text{mol}} = 8,796 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\bar{M} = \frac{M}{i} \Rightarrow i = \frac{M}{\bar{M}} = \frac{17}{8,796} = 1,93$$

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1)$$



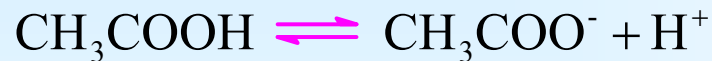
$$\nu = 0,5 + 1,5 = 2$$

$$1,93 = 1 + \alpha$$

$$\alpha = 1,93 - 1 = 0,93 = 93\%$$

# Az elektrolitos disszociáció

Az elektrolitos disszociáció egy vegyületnek megfordítható folyamatban végbemenő (reverzibilis) bomlása, amelynek során az oldószer hatására elektromos töltéssel rendelkező részecskék, ionok keletkeznek.



A disszociáció eredményeként olyan oldat jön létre, amelyben **szabad mozgásra képes ionok** vannak, ezért az oldat **vezeti az áramot**. Az oldatot **elektrolit**nak, a jelenséget pedig **elektrolitos disszociáció**nak nevezzük.

Az elektrolitos disszociációt a disszociációfokkal és az egyensúlyi folyamatra felírt egyensúlyi állandóval, a disszociáció-állandóval jellemezzük.



$$K_d = \frac{[\text{K}^+][\text{A}^-]}{[\text{KA}]}$$

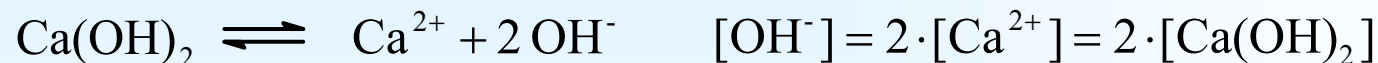
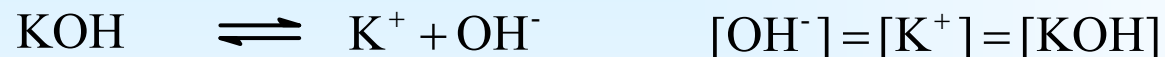
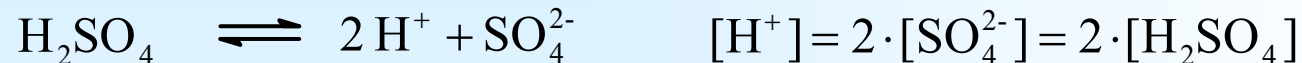
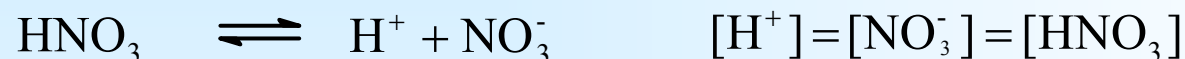
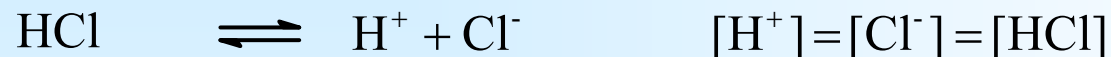
Elektrolitok csoportosítása:



# Erős elektrolitok

Az erős elektrolitok disszociációs állandója ( $K_d$ ) nagyobb mint 1, ami azt jelenti, hogy a disszociáció gyakorlatilag teljes, azaz  $\alpha \approx 1$ .

Az ionkoncentráció tehát a disszociációs egyenletből számítható. Pl.:

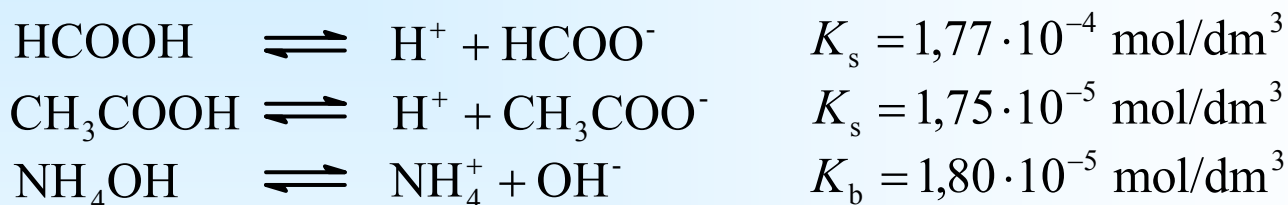


*Megjegyzés:* töményebb oldatokban az ionok egymásra gyakorolt hatása miatt nem minden ion fejt ki hatását. Híg oldatokban ez a hatás elhanyagolható.

# Gyenge elektrolitok

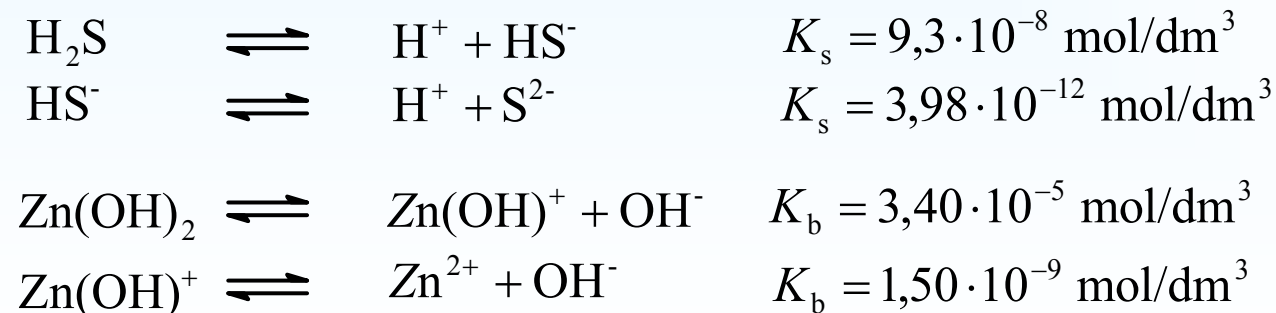
A gyenge elektrolitok disszociációs állandója ( $K_d$ ) kisebb mint  $10^{-3}$ , ami azt jelenti, hogy a disszociáció alacsony, legfeljebb néhány százalék.

Az ionkoncentráció tehát a disszociációs egyenletből csak a disszociáció figyelembe vételével nem számítható. Pl.:



*Megjegyzés:* A többértékű gyenge savak és bázisok több lépésben disszociálnak. Azonban a második és további disszociációjuk elhanyagolható a mindennapi gyakorlatban.

Pl.:



# A víz autoprotolízise

A vízmolekulák egy más közti protonátadással járó reakcióját **autoprotolízis**nek nevezzük.



A víz tehát nagyon gyenge elektrolit, benne az ionkoncentráció igen kicsi (ezért mondjuk, hogy gyakorlatilag a víz alig vezeti az áramot).

A tiszta vízben pontos mérésekkel kimutatták, hogy a tiszta vízben

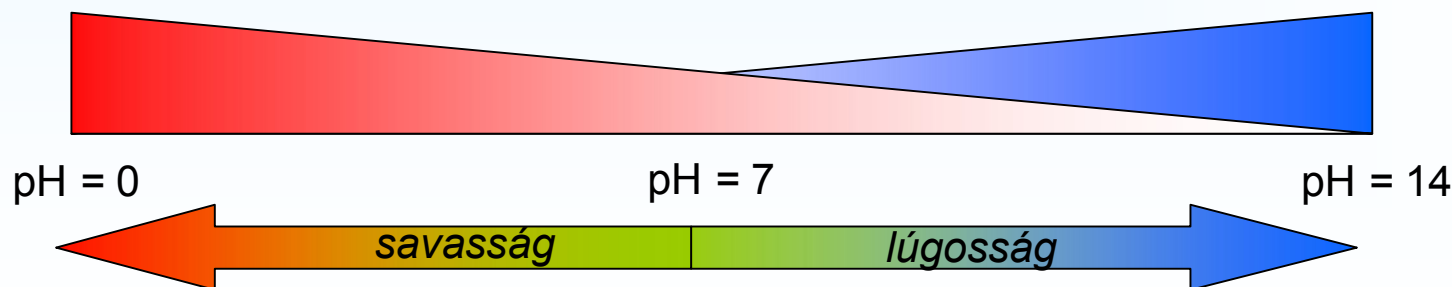
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

A pH fogalmát **Søren Peter Lauritz Sørensen** (1868–1939) dán biokémikus vezette be.

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-)$$

A pH és a pOH közötti összefüggés: **pH + pOH = 14**



# A pH számítása erős savak és bázisok esetén

1. Határozzuk meg a  $0,05 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú sósavoldat pH-ját!

A sósav erős, egyértékű sav, ezért  $[\text{H}^+] = [\text{HCl}] = 0,05 \text{ mol/dm}^3$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,05 = -(-1,30) = \mathbf{1,30}$$

2. Határozzuk meg a  $0,05 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú kénsavoldat pH-ját!

A kénsav erős, kétértékű sav, ezért  $[\text{H}^+] = 2 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \cdot 0,05 = 0,1 \text{ mol/dm}^3$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,1 = -(-1) = \mathbf{1}$$

3. Határozzuk meg a  $0,05 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú KOH-oldat pH-ját!

A KOH erős, egyértékű bázis, ezért  $[\text{OH}^-] = [\text{KOH}] = 0,05 \text{ mol/dm}^3$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 0,05 = -(-1,30) = \mathbf{1,30}$$

$$\mathbf{\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,30 = 12,7}$$

4. Határozzuk meg a  $0,05 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -oldat pH-ját!

A  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  erős, kétértékű lúg, ezért  $[\text{OH}^-] = 2 \cdot [\text{Ca}(\text{OH})_2] = 2 \cdot 0,05 = 0,1 \text{ mol/dm}^3$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 0,1 = -(-1) = \mathbf{1}$$

$$\mathbf{\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,0 = 13}$$

## A pH számítása erős savak és bázisok esetén 2.

5. Határozza meg a  $w = 3,03\%$ -os kénsavoldat pH-ját! (Sűrűség:  $1,020 \text{ g/cm}^3$ )

Először a kénsavoldat anyagmennyiség-koncentrációját kell meghatározni.

100 g oldat térfogata: 
$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{100}{1,02} = 98,04 \text{ cm}^3 = 0,09804 \text{ dm}^3$$

Ebben van  $3,03 \text{ g H}_2\text{SO}_4$ , ennek anyagmennyisége: 
$$n = \frac{m}{M} = \frac{3,03}{98} = 0,03092 \text{ mol}$$

A kénsavoldat koncentrációja: 
$$c(\text{kénsav}) = \frac{n}{V} = \frac{0,03092}{0,09804} = 0,3154$$

A  $\text{H}^+$ -ionok koncentrációja a kénsav koncentrációjának duplája:

$$c(\text{H}^+) = 2 \cdot 0,3154 = 0,6308 \text{ mol/dm}^3$$

A kénsavoldat pH-ja: 
$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 0,6308 = 0,20$$



# A pH számítása gyenge savak és bázisok esetén

A gyenge elektrolitok disszociációja alacsony, így a hidrogénion koncentrációjának meghatározásához ezt figyelembe kell venni.

Gyenge savak pH-ja:  $\text{pH} = 0,5(-\lg K_s - \lg c)$

Mennyi a  $0,02 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú ecetsavoldat pH-ja?  $K_s = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$

$$\text{pH} = 0,5(-\lg K_s - \lg c) = 0,5 \cdot (-\lg(1,75 \cdot 10^{-5}) - \lg 0,02) = 3,23$$

Hasonlítsuk össze ezt az értéket az ugyanilyen koncentrációjú sósavoldat pH-jával!

Mivel a sósavoldat egyértékű erős sav, így  $\text{pH} = -\lg 0,02 = 1,70$

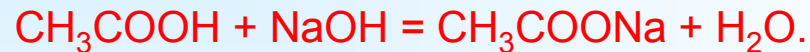
**Vagyis a sósavoldat lényegesen savasabb, mint a vele azonos koncentrációjú, de gyenge ecetsavoldat.**

# A pufferoldatok

Vannak olyan egyensúlyi rendszerek, amelyek a külső pH-változtatás alól az egyensúly eltolásával bizonyos mértékig ki tudnak térni, a rendszer pH-ját bizonyos keretek között állandó értéken tudják tartani. Ezeket az egyensúlyi rendszereket puffereknek, vagy más néven kiegyenlítő oldatoknak nevezzük.

Tekintsünk egy oldatot, amelyben ecetsav és nátrium-acetát van.

Ha az oldathoz lúgot adunk, akkor az reagál az ecetsavval, és só képez, ezáltal csökkenti a lúg által okozott pH-növekedést.

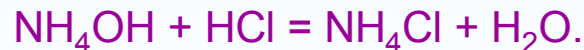


Ha az oldathoz erős savat adunk, akkor az reagál a nátrium-acetáttal, abból felszabadítja a gyenge ecetsavat, melynek pH-ja kevésbé savas, mint az erős savé lenne, így tompítja az erős sav által okozott pH-csökkenést.



Tekintsünk egy oldatot, amelyben  $\text{NH}_4\text{OH}$  és  $\text{NH}_4\text{Cl}$  van.

Ha az oldathoz savat adunk, akkor az reagál az  $\text{NH}_4\text{OH}$ -dal, és só képez, ezáltal csökkenti a sav által okozott pH-csökkenést.

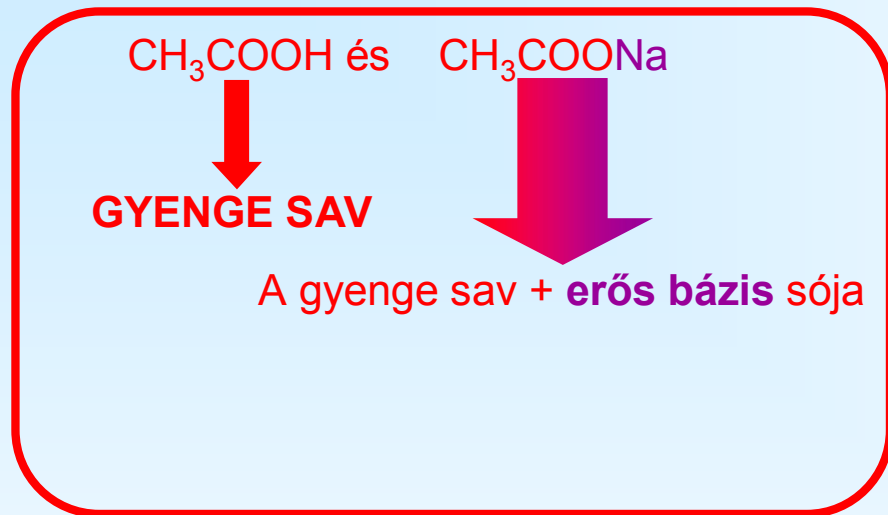


Ha az oldathoz erős lúgot adunk, akkor az reagál az  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -dal, abból felszabadítja a gyenge  $\text{NH}_4\text{OH}$ -ot, melynek pH-ja kevésbé lúgos, mint az erős bázisé lenne, így tompítja az erős bázis által okozott pH-növekedést.

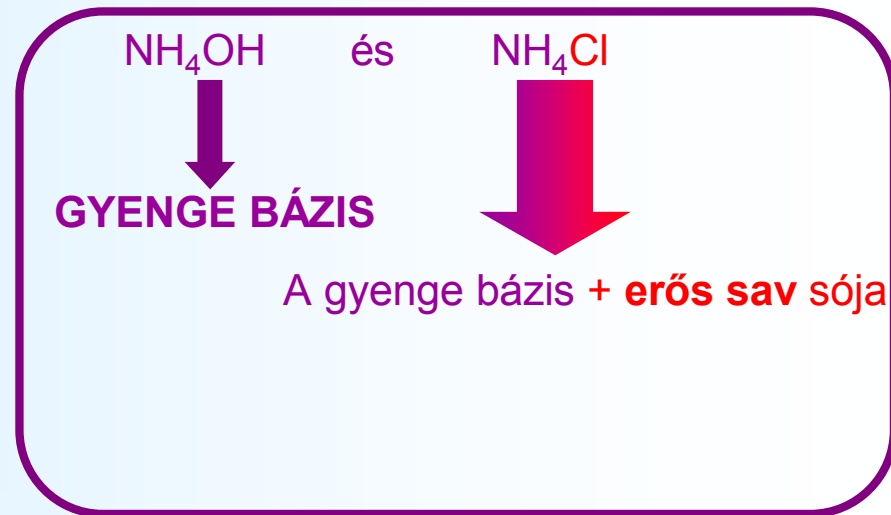


# A pufferoldatok összetétele

Nézzük az előző két puffert!



SAVAS PUFFER



LÚGOS PUFFER

## A pufferek pH-ja

Savas pufferek pH-ja:  $\text{pH} = -\lg K_s - \lg \frac{c_{\text{sav}}}{c_{\text{só}}}$

Lúgos pufferek pH-ja:  $\text{pOH} = -\lg K_b - \lg \frac{c_{\text{bázis}}}{c_{\text{só}}} \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH}$

# A pufferkapacitás

A pufferek pH-juk megváltoztatására irányuló külső hatások ellenére (sav illetve bázis hozzáadására) az oldat pH értékét bizonyos határon belül közel állandó értéken tartják.

A pufferek kiegyenlítő képességének mértékeként a pufferkapacitást használjuk. Pufferkapacitáson értjük azt az 1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú erős sav illetve erős bázis térfogatát (cm<sup>3</sup>-ben mérve), amely az adott puffer pH értékét 1 egységgel változtatja meg.

A pufferkapacitás értéke függ:

- a puffer összkoncentrációjától: minél nagyobb a koncentráció, annál nagyobb a kapacitás
- a koncentrációviszonyoktól: a sav illetve bázis és a sókoncentrációk minél közelebb vannak egymáshoz, annál nagyobb a pufferkapacitás. A legkedvezőbb, ha a koncentrációk hányadosa éppen 1.

## A pufferek alkalmazása

**Kémia:** Számos ipari folyamat, analitikai vizsgálat (pl. komplexometria, kvalitatív analitika stb.) helyes vezetése is szükségessé teszi a pH szabályozását, állandó értéken tartását.

**Biológia:** Számos biokémiai folyamat – csak akkor megy végbe, ha a rendszer pH-ja a reakció számára kedvező, jellemző értéken van. Ha megváltozik a pH, akkor a biokémiai reakció megáll, a mikroorganizmusok elpusztulnak stb.