

Termodinamikai egyensúly reaktív rendszerekben

- I. Az egyensúly fogalma és feltétele kémiai rendszerekben
- II. Az egyensúlyi állandó fogalma
- III. A reakció-szabaddentalpia fogalma, exergonikus és endergonikus folyamatok
- IV. Standard reakció-szabaddentalpia és kapcsolata a standard kémiai potenciálokkal
- V. Az egyensúly formális és termodinamikai leírásának összekapcsolása
- VI. Az egyensúlyi állandó más kifejezései: K_p , K_x , K_a
- VII. Az egyensúlyi állandó meghatározása termodinamikai adatokból

I. Az egyensúly fogalma és feltétele kémiai rendszerekben

- ☞ A termodinamika alkalmazása kémiai változásokra (az ún. reaktív rendszerekre)
- ☞ Három kérdés merül fel:
 - a változás iránya: miből mi lesz?
 - a változás mértéke: meddig megy a változás, hol van az egyensúly?
 - a változás hogyanja – időben és térben. Válasz: reakciókinetika és a reakciómechanizmusok.

2

I. Az egyensúly fogalma és feltétele kémiai rendszerekben

- ☞ Az „irány”: az adott körülmények (T, p, x_i) között a spontán, *önként végbemenő* folyamatot jelenti (az ellenkező irány más feltételekkel *kikényszeríthető*). A kémikus szemszögéből: Milyen vegyület(ek)ből milyen vegyület(ek) lesz(nek)?
- ☞ A mértékhez hasznos, fontos a **reakciókoordináta**.
- ☞ Két értelmezésben (két szinten) használjuk:
 - **makroszkópikus**: $0 < \zeta < \zeta_{\max}$
 - **molekuláris**: a reaktáns molekulák → termék molekulák átalakulási folyamat (azaz a reakció) elemi történéseiben az időbeli és térbeli előrehaladás közös koordinátája (az aktivált komplex „története”).

3

I. Az egyensúly fogalma és feltétele kémiai rendszerekben

- $\zeta = 0$ a reakció kezdetén, amikor csak reaktánsok vannak jelen, és
- $\zeta_{\max} > 0$, maximális az értéke, ha a reakció teljesen lejátszódott, azaz csak termékek vannak jelen.
- Leképezhető az egyes reakciópartnerek változására is: a reakcióban résztvevő különböző n_j anyagmennyiség és ν_j sztöchiometriai számának hányadosa, így a különböző sztöchiometriai számok „közös nevezője”:
 - $d\zeta = dn_j/\nu_j$
 - A reaktánsra $\nu_j < 0$, ezért ζ itt csökken: $dn_A/\nu_A = -d\zeta$,
 - B termékre $\nu_j > 0$, ezért ζ itt nő: $dn_B/\nu_B = +d\zeta$.
- Hasonló fogalom a konverziófok:
 - $0 < \text{konverziófok} < 1$

4

III. Az egyensúlyi állandó fogalma

- ☞ Sok-sok rendszerben az egyensúlyi koncentrációk mérése alapján megállapították (Guldberg és Waage, 1863):

- ☞ A reakció sztöchiometriája: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$K = \frac{[C]_{\text{egyensúlyi}}^c [D]_{\text{egyensúlyi}}^d}{[A]_{\text{egyensúlyi}}^a [B]_{\text{egyensúlyi}}^b} \quad K = \frac{[C]_e^c [D]_e^d}{[A]_e^a [B]_e^b} \quad (\text{általánosan})$$

- ☞ Látható:

- ha K értéke nagy, az egyensúly a termékek oldalán van, azaz a konverzió nagy, vagyis ζ közel 1,
- ha K kicsi, az egyensúly a reaktánsok oldalán van, kicsi a konverzió, ζ csak kicsit nagyobb nullánál.

5

III. Az egyensúlyi állandó fogalma

- ☞ Később ez az egyszerű tapasztalati törvény
 - általánosan érvényes termodinamikai háttérrel kapott,
 - egzakt kapcsolatba került a reakció termodinamikai adataival,
 - a reális rendszerekben „szokásosan” tapasztalt eltéréseket az aktivitás fogalmával kezelni lehetett,
 - a reakció galvánelemben történő megvalósításakor a K ugyancsak egzakt összefüggést mutat a cellapotenciállal.

6

III. A reakció-szabadentalpia fogalma

⇒ Egyszerű példareakció: $A \rightleftharpoons B$ (pl. izomerizáció)

- Az A anyagmennyiségének változása: $dn_A = -d\xi$
- a B anyagmennyiségének a változása: $dn_B = +d\xi$
- G változása az egész rendszerben:
 $dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi = (\mu_B - \mu_A) d\xi$
- Ezt átrendezve kapjuk a $\Delta_r G$ reakció-szabadentalpiát:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \mu_B - \mu_A = \Delta_r G$$

- Ez szabja meg a reakció előrehaladását.

7

III. A reakció-szabadentalpia fogalma

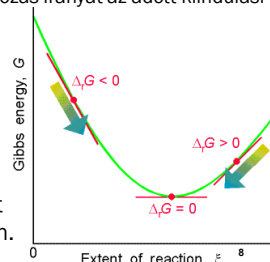
⇒ A termodinamika megállapítása (egységes tapasztalat):

- spontán változásokban a G csökken (p, T konstans), azaz a G csökkenése jelzi a spontán változás irányát az adott kiindulási (kezdeti) összetételhez képest.

⇒ Kiindulhatunk:

- csak reaktánsokból
- csak termékekből
- vagy köztes helyzetből.

⇒ A $\Delta_r G$ „értelmezése”: a fenti görbe meredeksége egy adott (aktuális összetételű) pontban.



IV. A standard reakció-szabadentalpia kapcsolata a standard kémiai potenciállal

⇒ $\Delta_r G$: reakció-szabadentalpia

- $G = f(\xi)$ meredeksége a reakcióelegy adott összetételénél.
- A G változás nagysága, ha 1 mol reaktánsból 1 mol termék képződik az aktuális összetételénél (nagy rendszerben). Az aktuális kémiai potenciálok különbsége:

$$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T}$$

⇒ $\Delta_r G^\ominus$: standard reakció-szabadentalpia

- A G változás értéke, ha 1 mol **standard állapotú** reaktánsból 1 mol **standard állapotú** termék képződik. A **standard** kémiai potenciálok különbsége:

$$\Delta_r G^\ominus = \mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus = \Delta_r G^\ominus(B) - \Delta_r G^\ominus(A)$$

9

V. Az egyensúly formális és termodinamikai leírásának összekapcsolása

⇒ Egy egyszerű példa: $A(g) \rightleftharpoons B(g)$ egyensúlyi **gázreakció**.

⇒ A **formális** leírás: $K_p = \frac{p_B, \text{ egyensúlyi}}{p_A, \text{ egyensúlyi}}$

⇒ A **termodinamikai** leírás:

- $\Delta_r G = \mu_B - \mu_A$
 $= \left(\mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus}\right) - \left(\mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus}\right)$
 $= \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p_A}$
- $\Delta_r G^\ominus = \mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus$ (a standard kémiai potenciálok különbsége)
- Legyen $p_B/p_A = Q_p$ az (aktuális) reakcióhányados, így

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q_p$$

10

V. Az egyensúly formális és termodinamikai leírásának összekapcsolása

⇒ A $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q_p$ egyenlet **egyensúlyban**:

- $\Delta_r G = 0$ és a Q_p értéke maga a K_p egyensúlyi állandó:

$$Q_p, \text{ egyensúlyi}} = K_p = \frac{p_B, \text{ egyensúlyi}}{p_A, \text{ egyensúlyi}}$$

- Végeredmény: $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K_p$
- Az ellentétes előjel fontos!
 - negatív $\Delta_r G^\ominus \rightarrow$ 1-nél nagyobb K (termék-túlsúly)
 - pozitív $\Delta_r G^\ominus \rightarrow$ 1-nél kisebb K (reaktáns-túlsúly)

11

V. Az egyensúly formális és termodinamikai leírásának összekapcsolása

Egy reakció **általános** tárgyalása:

⇒ A reakció: $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D$

⇒ $d\xi$ előrehaladásakor: $dn_A = \nu_A d\xi \dots dn_C = \nu_C d\xi$
 általánosan: $dn_j = \nu_j d\xi$

⇒ A G változása: $dG = \left(\sum_j \nu_j \mu_j\right) d\xi$

⇒ A reakció-szabadentalpia a $G = f(\xi)$ meredeksége:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \sum_j \mu_j \nu_j$$

⇒ Mivel $\mu_j = \mu_j^\ominus + RT \ln a_j$, ahol $a_j = f_j/p^\ominus$, így

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q, \text{ ahol } \Delta_r G^\ominus = \sum_j \nu_j \mu_j^\ominus$$

12

V. Az egyensúly formális és termodinamikai leírásának összekapcsolása

☞ A Q egyensúlyi reakcióhányados: $Q = \frac{a_C^{v_C} a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}} = \prod_J a_J^{v_J}$

○ Egyensúlyban $\Delta_r G = 0$, ekkor $K = Q_{\text{egyensúlyi}} = \left(\frac{a_C^{v_C} a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}} \right)_{\text{egyensúlyi}}$

$$= \prod_J (a_J^{v_J})_s$$

○ Ezekből a „végeredmény” ismét: $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$

○ Ez a K (bármely fázisban) – az **aktivitásokkal** kifejezett – termodinamikai egyensúlyi állandó:

$$K = \prod_J a_J^{v_J}$$

13

VI. Az egyensúlyi állandó más kifejezései

☞ Gázfázisban (fugacitással, ill nyomással): $K = \prod_J \left(\frac{f_J}{p^\ominus} \right)^{v_J}$

○ Tökéletes gáznál: $K_p = \prod_J \left(\frac{p_J}{p^\ominus} \right)^{v_J}$

☞ Molalitásokkal (vagy móltörttekkel) kifejezve:

$$K = \left(\frac{a_C a_D}{a_A a_B} \right)^v = \left(\frac{\gamma_C \gamma_D}{\gamma_A \gamma_B} \right)^v \times \left(\frac{m_C m_D}{m_A m_B} \right)^v = K_\gamma K_m$$

○ A γ értékek meghatározása „iterációval” lehetséges.

14

VI. Az egyensúlyi állandó más kifejezései

Egy sajátos kifejezés- és számításmód:

☞ disszociációfokkal: $0 < \alpha < 1$

☞ $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

☞ Egyensúlyban $[H^+]_e = [A^-]_e = \alpha [HA]_0 = \alpha c$, így:

$$K_d = \frac{[H^+]_e [A^-]_e}{[HA]_e} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

15

VI. Az egyensúlyi állandó más kifejezései

A reakcióegyenlet és K kapcsolata:

☞ Egyértelmű sztöchiometria és pontosan definiált standard állapotok kelleneek.

Reakció	Egyensúlyi állandó	$\Delta_r G^\ominus$ (kJ/mol)
$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] [H_2]^3}$	$6,8 \times 10^5$ -33,2
$0,5N_2 + 1,5H_2 \rightleftharpoons NH_3$	$K' = \frac{[NH_3]}{[N_2]^{1/2} [H_2]^{3/2}}$	$8,2 \times 10^2$ -16,6
$NH_3 \rightleftharpoons 0,5N_2 + 1,5H_2$	$K'' = \frac{[N_2]^{1/2} [H_2]^{3/2}}{[NH_3]}$	$1,2 \times 10^{-3}$ +16,6
$2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3N_2$	$K = \frac{[N_2] [H_2]^3}{[NH_3]^2}$	$1,5 \times 10^{-6}$ +33,2

16

VIII. Az egyensúlyi állandó meghatározása

☞ Egyensúlyi koncentrációk kísérletes mérésével
– az egyensúly megzavarása nélkül:

- a reakcióelegy befagyasztásával,
- koncentrációval arányos mennyiségek mérése, pl. fotometria, elektródpotenciál, nyomás stb.

☞ Galvánelem cellapotenciáljának mérésével

☞ Termodinamikai adatokból

☞ Statisztikus mechanikai számításokkal
– spektroszkópiai adatokból.

17

VIII. Az egyensúlyi állandó meghatározása

K és/vagy $\Delta_r G^\ominus$ és/vagy E^\ominus (át)számításai:

☞ termodinamikai adatokból ($\Delta_r H^\ominus$ és $\Delta_r S^\ominus$):

○ $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$ (standard reakcióentalpia és reakcióentrópiából)

○ $\Delta_r G^\ominus = \sum_J v_J \Delta_f G^\ominus(J)$ (standard képződési szabadentalpiákból)

○ a K egyensúlyi állandó kapcsolata ezekkel:
 $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$

☞ elektrokémiai mérésekből: $\Delta_r G^\ominus = -zFE^\ominus$

☞ Ezek természetesen kölcsönös átszámítások!

18

VIII. Az egyensúlyi állandó meghatározása

Mitől függ ΔG^0 értéke?

ΔG^0	=	ΔH^0	-	$T\Delta S^0$	
-		-		+	spontán
+ vagy -		-		-	T-től függ
+ vagy -		+		+	T-től függ
+		+		-	nem spontán

- ☞ ΔH^0 : a kötésviszonyok változását tükrözi
- ☞ ΔS^0 : a rendezettség változását tükrözi (T növelése fontos!)
- ☞ A reakciók csatolása lehetséges, ezért egy exergonikus reakció „hajthat” egy endergonikus (pl. az ATP hidrolízise „hajtja” a proteinek bioszintézisét).

Összegzés:

- ☞ A folyamatok spontán iránya:
 - o a G csökken,
 - o a μ_i kémiai potenciálok kiegyenlítődnék,
 - * egyes μ_i -k csökkennek, mások nőnek!
 - * ha $\mu_A > \mu_B$, akkor az A \rightarrow B irányba megy a reakció, és viszont.
 - o az egyensúly felé halad a rendszer (változás van).
- ☞ A változás (reakció) mértéke (az egyensúly helyzete):
 - o A G minimuma: azaz, ahol a $G = f(\xi)$ függvény meredeksége $0: (\partial G / \partial \xi)_{p,T} = 0$
 - o ahol a μ_j kémiai potenciálok azonosak: $\mu_A = \mu_B$
 - o egyensúlyban nincs makroszkópikus változás.

20

Összegzés:

- ☞ Általános tapasztalat: spontán módon csak az egyik irányba (a „termékek” felé) mennek végbe a reakciók, fordított irányba (a „reaktánsok” felé) nem.
- ☞ **Termokémia** (XIX. sz.) **Berthelot–Thomson szabály**: a reakciók az **exoterm**, azaz az entalpia csökkenéssel járó ($\Delta_r H < 0$) irányba mennek végbe spontán, az endoterm irányba nem. (Ez igen gyakran jó, de nem egzakt mérce.)
- ☞ **Termodinamika**: az **exergonikus** – szabadentalpia-csökkenéssel járó ($\Delta_r G < 0$) reakciók mennek önmaguktól végbe (ez a spontán irány). **Egzakt!**
- ☞ Termodinamikai reakciócsoportosítás:
 - o $\Delta_r G < 0$: **exergonikus**;
 - o $\Delta_r G > 0$: **endergonikus**.

21

Összegzés:

- ☞ A termodinamikai egyensúlyt elsődlegesen az S entrópia maximuma jellemzi. A K állandót (és az egyensúlyi összetételt) a reakció-szabadentalpia, azaz a kémiai potenciál segítségével tudjuk célszerűen leírni.
- ☞ Három megjegyzés:
 - o A rendszer (a reakció) mindig csak az egyensúlyi állapotig megy, azon soha nem lendül túl (nem inga!). [A kémiai oszcilláció az egyensúlytól távol, és nem az egyensúly körül játszódik.]
 - o A formális termodinamika szerint az egyensúlyban már nincs változás, azaz makroszkópikus változásokat nem találunk, ilyenek nem detektálhatók.
 - o A valóságban az egyensúly **dinamikus** egyensúly, abban az oda-vissza folyamatok molekuláris szinten folyamatosan lejátszódnak. Ez kísérletesen, pl. izotópos nyomjelzéssel, egzaktul kimutatható!

22

A körülmények változásának hatása a kémiai egyensúlyra

- I. Az egyensúly dinamikus jellege. A legkisebb kényszer elve (Le Chatelier-elv).
- II. A **nyomásváltozás** hatása az egyensúlyi állandóra és az egyensúlyi összetételre.
- III. A **hőmérsékletváltozás** hatása az egyensúlyi állandóra (van't Hoff-egyenlet) és az összetételre.
- IV. A **reaktánsok és termékek hozzáadásának és elvonásának** hatása az egyensúlyra.
- V. Gyakorlati alkalmazások.
- VI. **Egyensúlyok konkrét kémiai rendszerekben.**

II. Az egyensúly dinamikus jellege. A legkisebb kényszer elve.

- ☞ Három „körülmeny” hatását (p, T, x_j) vizsgáljuk:
 - o a K egyensúlyi állandó értékére és
 - o az egyensúly helyzetére (egyensúlyi összetételre).
- ☞ A három hatás összegzése:
 - a) A p nyomás: nem befolyásolja K értékét, $(\partial K / \partial p)_T = 0$, de módosíthatja az egyensúly helyzetét (ha $v_j \neq 0$).
 - b) A T hőmérséklet: mindkettőt módosítja!
 - c) Anyagelvonás/hozzáadás: csak az egyensúly helyzetét változtatják meg, K értékét nem.

24

I. Az egyensúly dinamikus jellege. A legkisebb kényszer elve.

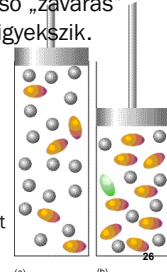
Általános tapasztalat:

- ☞ Az egyensúly mindkét (reaktáns és termék) oldalról elérhető.
- ☞ p , T és x_j változtatásával az egyensúlyban lévő rendszer mindkét irányba elmozdítható, és ugyanabba a helyzetbe visszahozható.
- ☞ A makroszkópiusan nyugalmi egyensúlyban molekuláris dimenzióban az oda- és visszafolyamat állandóan lejátszódik. Ennek a sebessége is mérhető (lásd később a reakciókinetikában).

25

I. Az egyensúly dinamikus jellege. A legkisebb kényszer elve.

- ☞ **Le Chatelier-elv (a legkisebb kényszer elve):** a rendszer válasza a külső hatásokra.
- ☞ Az egyensúlyban lévő rendszer a külső „zavarás” hatásait csökkenteni, minimalizálni igyekszik.
 - A (külső) nyomás növelésére az egyensúly a belső nyomást csökkentő irányba (mólszámcsökkenés felé) mozdul el.
 - A (külső) hőmérséklet emelésére a hőmérsékletet csökkentő (endoterm) irányba mozdul el a reakció.
 - Hozzáadott reakciópartner hatására az azt csökkentő irányba mozdul el a reakció.



III. A nyomásváltozás hatása az egyensúlyi állandóra és az egyensúlyi összetételre

- ☞ **Gázreakciókban** a K egyensúlyi állandó nem függ a p nyomástól, mert a $\Delta_r G^\ominus$ maga nem függ a nyomástól (standard nyomásra definiáltuk): $(\partial K / \partial p)_T = 0$
- ☞ Az **egyensúly helyzetét** viszont megváltoztatja a nyomás: a Le Chatelier-elvnek megfelelő irányba eltolja - ha a gázreakció térfogatváltozással jár ...
- ☞ **Oldatreakciókban speciális helyzet van:**
 - $\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = \frac{-\Delta_r V^\ominus}{RT}$
 - $\Delta_r V^\ominus$ a reakció standard móltérfogat-változása.

29

III. A nyomásváltozás hatása az egyensúlyi állandóra és az egyensúlyi összetételre

- ☞ **Gázreakcióknál** a rendszer a nyomás növelésére a mólszámcsökkenés irányába mozdul el a Le-Chatelier-elv szerint.
 - Reakciónk: $A \rightleftharpoons 2B$
 - Kezdetben $n_A = n$, $n_B = 0$
 - Egyensúlyban α konverzióval: $n_A = (1-\alpha)n$, $n_B = 2\alpha n$.
- ☞ Az egyensúlyi móltörtök és K kapcsolata:

$$x_A = \frac{(1-\alpha)n}{(1-\alpha)n + 2\alpha n} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \quad \text{és} \quad x_B = \frac{2\alpha}{1+\alpha}$$
- ☞ Ebből: $K = \frac{p_B^2}{p_A} = \frac{x_B^2 p^2}{x_A p} = \frac{4\alpha^2 p}{1-\alpha^2}$ és $\alpha = \frac{1}{(1+4p/K)^{1/2}}$
- ☞ azaz K nem, de α függ a nyomástól!

28

III. A nyomásváltozás hatása az egyensúlyi állandóra és az egyensúlyi összetételre

A p hatás általánosabban:

- ☞ Korábban azt láttuk, hogy $K_p = \prod_j \left(\frac{p_j}{p^\ominus}\right)^{\nu_j}$
- ☞ és $p_j = x_j p$,
- ☞ ezért: $K_p = \prod_j \left(\frac{x_j p}{p^\ominus}\right)^{\nu_j} = \prod_j x_j^{\nu_j} \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{\sum \nu_j} = K_x \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{\sum \nu_j}$

☞ Mivel K_p független a p -től, ezért K_x és ν fordított viszonyban vannak:

- ha $\nu > 0$, akkor p növelésére K_x csökken, azaz több reaktáns képződik,
- $\nu = 0$ esetben $K_x = K_p$, azaz az egyensúlyi összetétel független a nyomástól.

29

III. A hőmérsékletváltozás hatása az egyensúlyra és az egyensúlyi összetételre

- ☞ Kvalitatíven (Le Chatelier-elv): T növelésével a reakció endoterm irányba tolódik el (és viszont).
 - Endoterm reakciók: $T \uparrow \rightarrow$ több termék
 - Exoterm reakciók: $T \uparrow \rightarrow$ több reaktáns
- ☞ A T hatása az egyensúlyra:
 - K értéke változik és
 - ezzel az egyensúlyi összetétel is változik.
- ☞ A kvantitatív összefüggés: a **van't Hoff-egyenlet**.

30

III. A hőmérsékletváltozás hatása az egyensúlyra és az egyensúly helyzetére

☞ A van't Hoff-egyenlet levezetése:

- o láttuk: $\ln K = \frac{-\Delta G^\ominus}{RT}$
- o T szerinti deriválással (teljes differenciál) és a Gibbs-Helmholtz-egyenlet alkalmazásával:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d \left(\frac{\Delta G^\ominus}{T} \right)}{dT} = -\frac{1}{R} \left(\frac{-\Delta H^\ominus}{T^2} \right) = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2}$$

☞ Az endoterm/exoterm jelleg hatása világosabban látszik egy másik fajta felírásnál: $\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\ominus}{R}$

☞ A van't Hoff egyenlet analóg a Clausius-Clapeyron-egyenlettel: mindkettő egyensúlyt ír le!

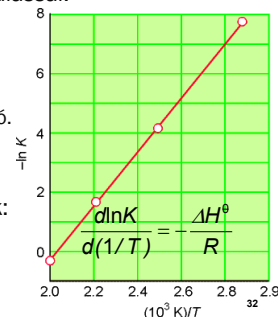
31

III. A hőmérsékletváltozás hatása az egyensúlyra és az egyensúly helyzetére

☞ ΔH^\ominus meghatározása integrálással:

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

- o Feltétel: ΔH^\ominus az adott $T_2 - T_1$ tartományban (közel) állandó.
- ☞ Rendszerint 2-nél több különböző T-n mérjük meg a K értékeket és ábrázoljuk:
- o Ábra: + vagy - meredekség; ebből ΔH^\ominus meghatározható!



32

IV. Anyagelvonás/hozzáadás hatása az egyensúlyra

- ☞ A reaktánsok x, koncentrációjának változtatása csak az egyensúly helyzetét módosítja, de K értékét nem.
- ☞ A Le Chatelier-elv (mivel itt a K állandó marad):
 - o további reaktáns hozzáadására több termék keletkezik és viszont,
 - o termék elvonás hatására még több reaktáns alakul át (további termék keletkezik), és viszont.

33

V. Gyakorlati alkalmazások

- ☞ Az egyensúlyt a kívánt irányba elmozdíthatjuk:
 - o a T és a p értelemszerű változtatásával;
 - o újabb reaktáns-mennyiség hozzáadásával,
 - o termék elvonással pl. gázelvezetés, csapadék leválasztás, termék extrakciója stb.,
 - o a termék komplexbe vitelével, megfelelő L komplexképző fölöslegével: ez a „maszkírozás”.
- ☞ Fontos megjegyzés: **A katalizátor nem módosítja az egyensúly helyzetét, csak meggyorsítja az elérését.**

34

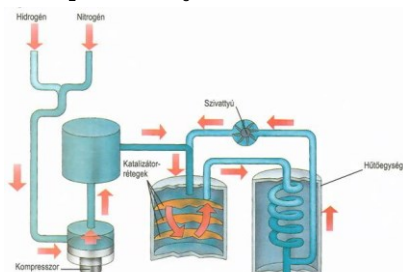
V. Gyakorlati alkalmazások

- ☞ Ammóniaszintézis:
 - o $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ $\Delta H^\ominus = -92,2 \text{ kJ mol}^{-1}$
- ☞ Az ammóniaképződésnek kedvez:
 - o nagy nyomás \equiv nagy kezdeti N_2 és H_2 koncentrációk,
 - o alacsony hőmérséklet.
- ☞ **Probléma:** alacsony hőmérsékleten reakció sebessége is kicsi (kinetika!), így túl nagy a reakcióidő.
- ☞ IPARI ELJÁRÁS: mérsékelten magas hőmérséklet (450 °C) és nagyon nagy nyomás (250 atm)
 - o kompromisszum, amely megfelelő termékképződést és elfogadható reakcióidőt eredményez.

35

V. Gyakorlati alkalmazások

- ☞ Ammóniaszintézis:
 - o $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ $\Delta H^\ominus = -92,2 \text{ kJ mol}^{-1}$



36