

Egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggése

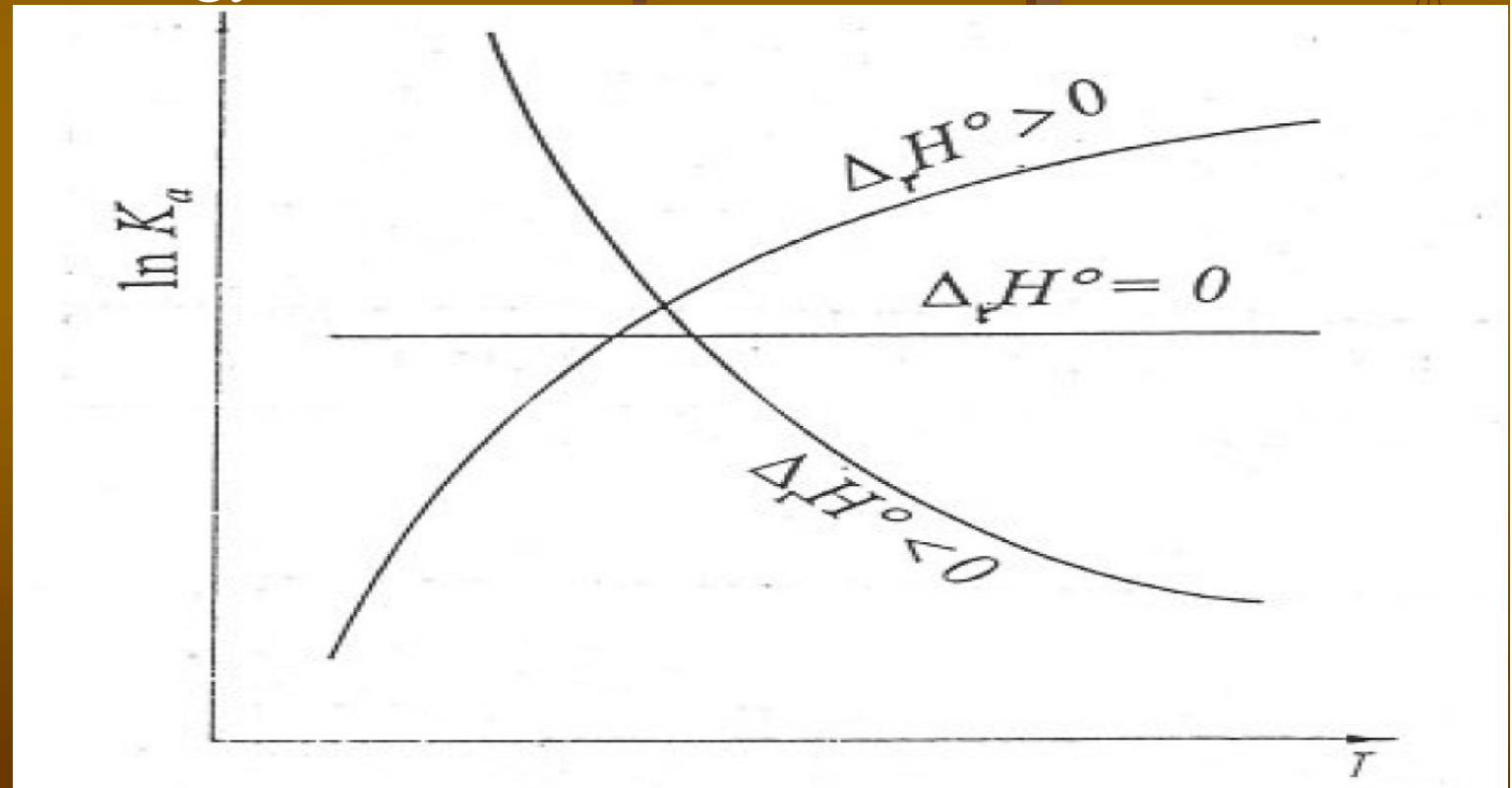
$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Van't Hoff egyenlet

$$K = A_1/A_{-1} \cdot \exp(-\Delta H_r/RT)$$

$$\ln K_a = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + C$$

integrálva



hatás –
ellenhatás

Törvénye

Le
Chatelier

pl. exoterm reakció (dH negatív) magasabb hőmérsékleten kisebb arányban megy végbe (K csökken)

Egyensúlyi reakció



$$v_1 = k_1 \cdot [\text{NO}_2]^2$$

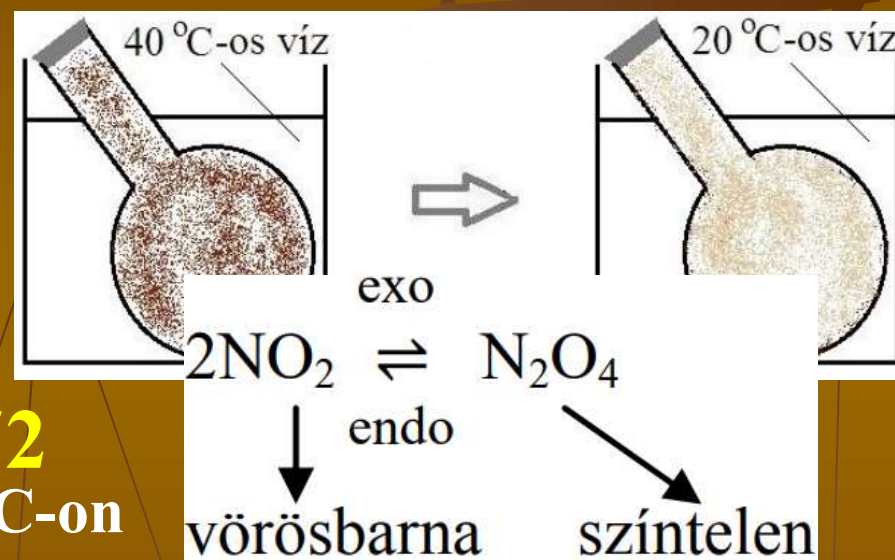


$$v_{-1} = k_{-1} \cdot [\text{N}_2\text{O}_4]$$

$$v_1 = v_{-1}$$



$$K = k_1/k_{-1} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = 4,72 \quad 100^\circ\text{C-on}$$



http://kemia.fazekas.hu/Anyagok/erettsegi/kiserletek_emelt_erettsegi.pdf

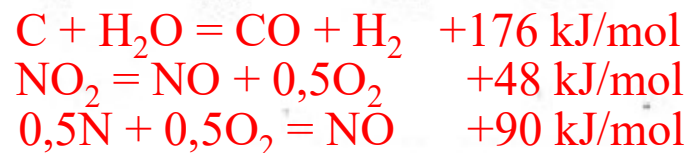
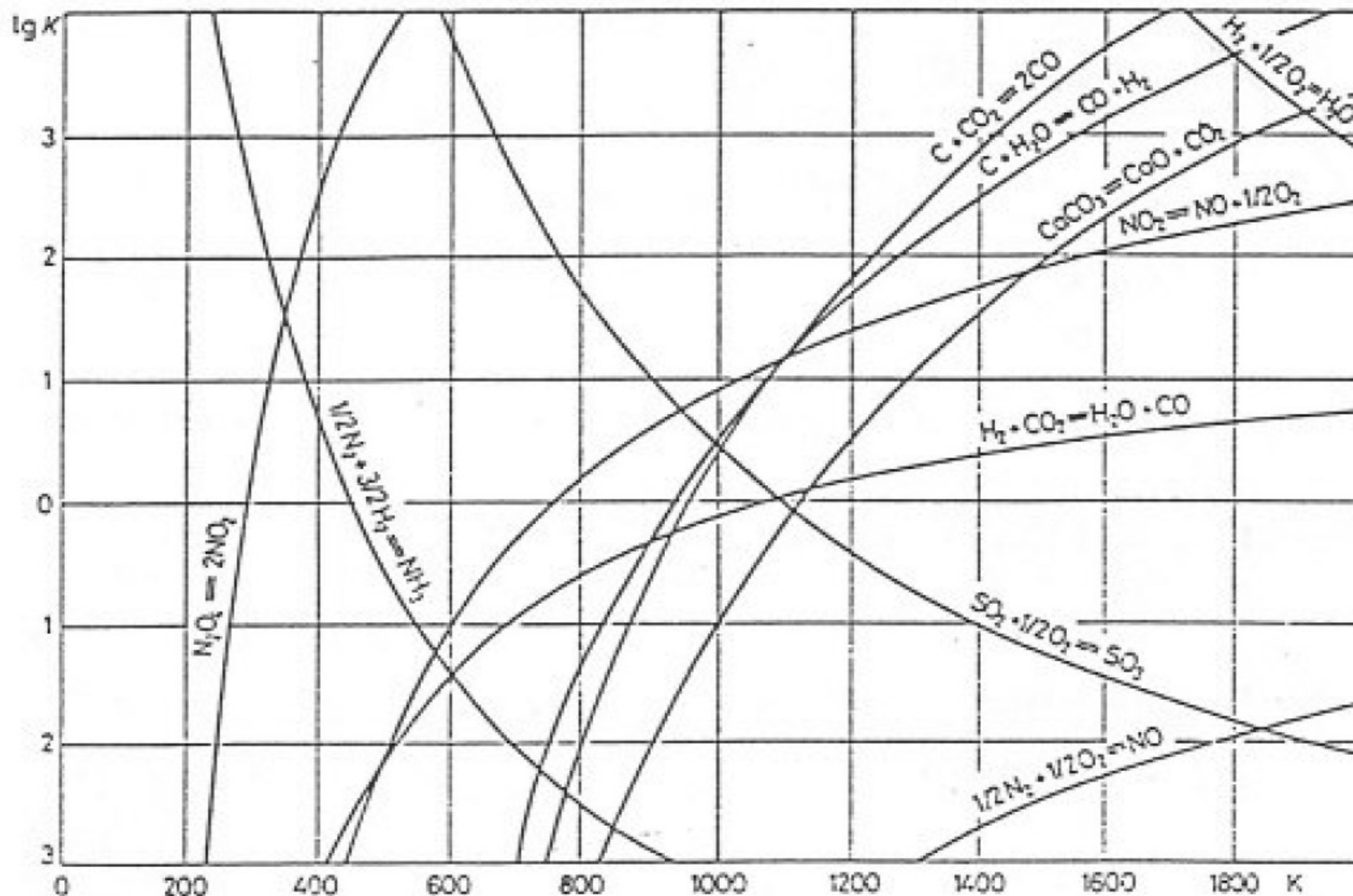
$$k_1 = A_1 \times e^{-\frac{E_1}{RT}}$$

$$k_1/k_{-1} = A_1/A_{-1} * e^{-\frac{E_1}{RT} + \frac{E_{-1}}{RT}}$$

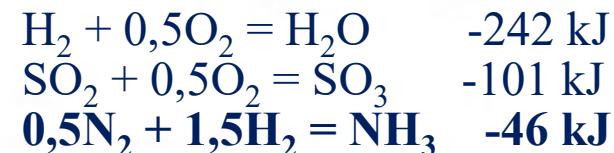
$$k_{-1} = A_{-1} \times e^{-\frac{E_{-1}}{RT}}$$

$$K = A_1/A_{-1} * \exp(-\Delta H_r/RT)$$

Néhány reakció egyensúlyi állandójának hőmérsékletfüggése



← T



Egyensúlyi állandó nyomásfüggése

Gőz vagy gáz fázis esetén



$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] * [\text{H}_2]^3}$$

$$p * V = n * R * T$$

$$p = \text{konst} * \text{koncentráció}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} * p_{\text{H}_2}^3}$$

*Egyensúlyi állandó
parciális nyomásokkal
felírva*

Gázelegyek

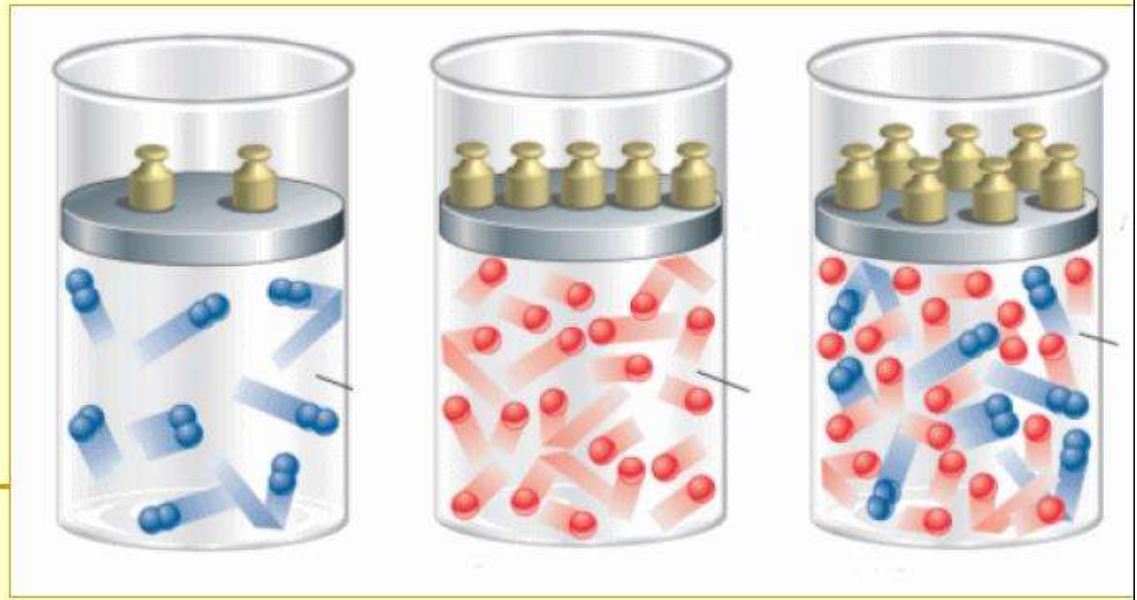
- Ideális elegy - a tulajdonságok additívak
- Dalton törvénye: a gázelegy nyomása egyenlő az elegyet alkotó gázok **parciális nyomásával** - anyagi minőségtől független

$$P = p_a + p_b + p_c + \dots = \sum p_i$$

Mengyelejev-Clapeyron

$$p_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T$$

az egyes komponensek
nyomása akkora, mintha
az adott térfogatot az a
komponens a többi nélkül
töltené be



Egyensúlyi állandó nyomásfüggése

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta_r V^0}{RT}$$

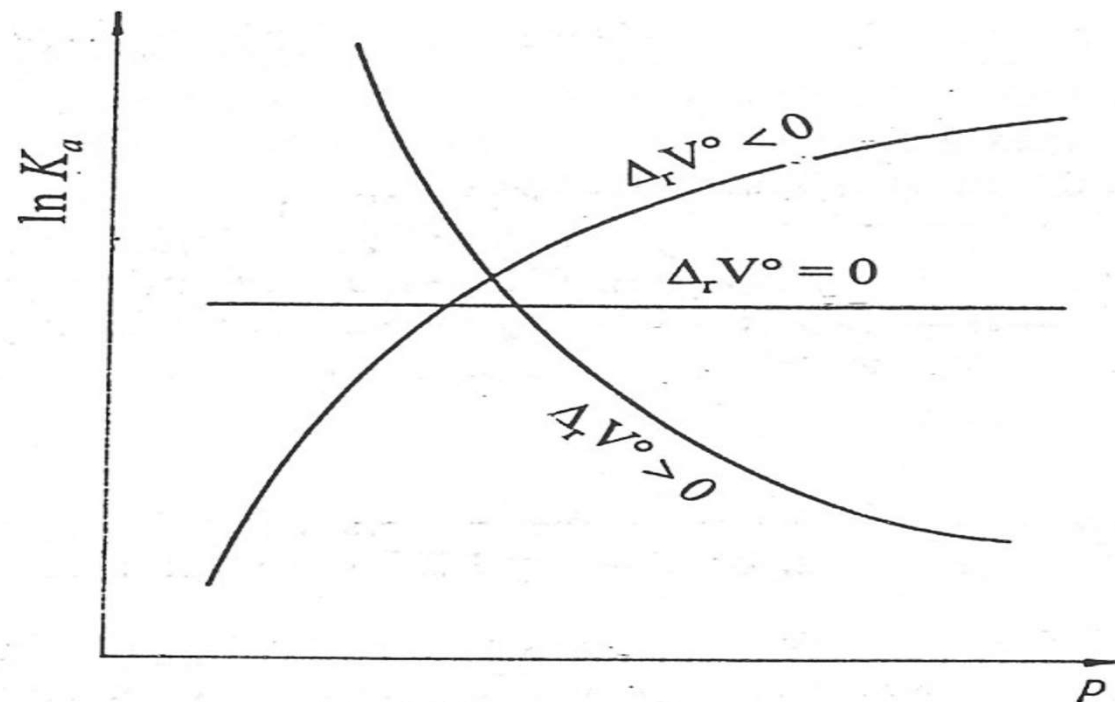
Gázok

térfogat $\sim$ mólszám

hatás –
ellenhatás

Törvénye

Le
Chatelier



pl. térfogatcsökkenéssel járó reakció (mólszám csökkenés dV negatív)
magasabb nyomáson nagyobb mértékű átalakulással jár (K nő)

Mólszám-változással járó reakciók

1 mol ideális gáz terfogata 1 bár nyomáson

Normál állapot: 0 °C-on 22,41 dm³ Standard állapot: 0 °C-on 24,5 dm³
20 °C-on 24 dm³

Hidrogén égése:



Szénmonoxid égése:



Nitrogéndioxid bomlása:

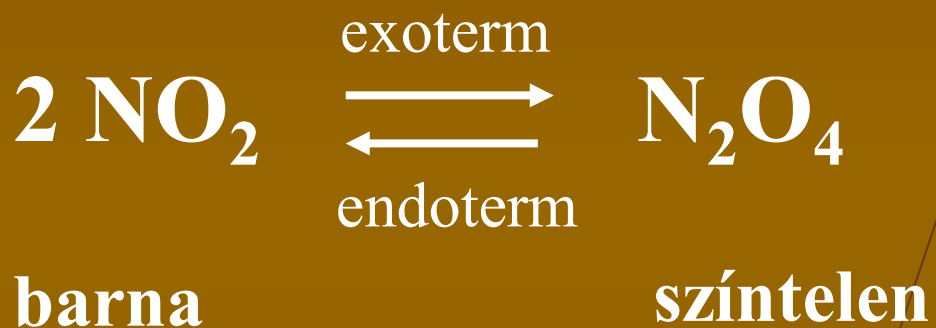


Nincs mólszámváltozás:

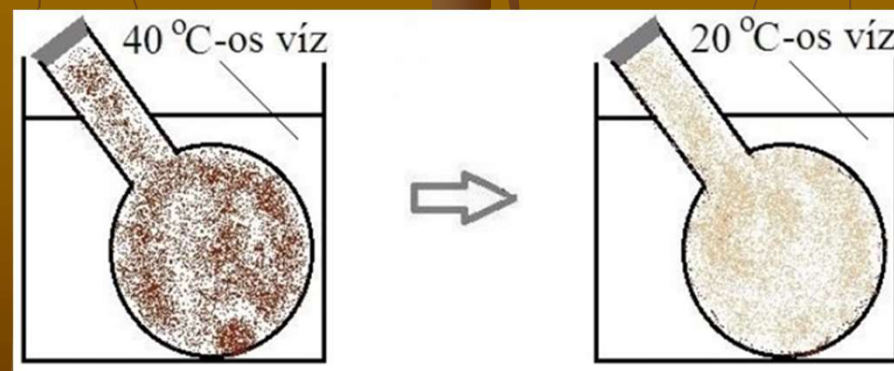
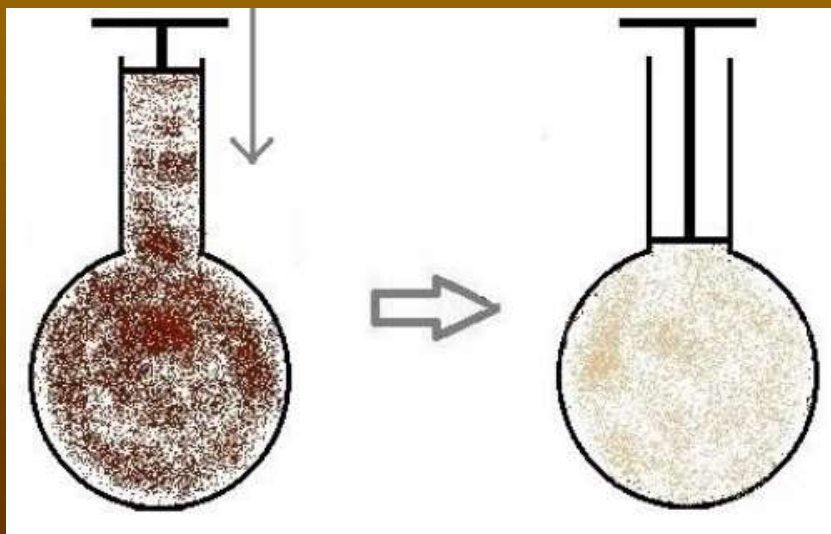


Le Chatellier–Braun-elv

Ha egyensúlyban lévő rendszerre változást kényszerítünk, akkor a rendszer úgy reagál, hogy csökkentse a változás mértékét.



p, T függés



Ammónia szintézis (p,T függés)

• Reakció: $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ $\Delta H = -46 \text{ kJ/mol}$

Mólszámcsökkenés,
Exoterm reakció

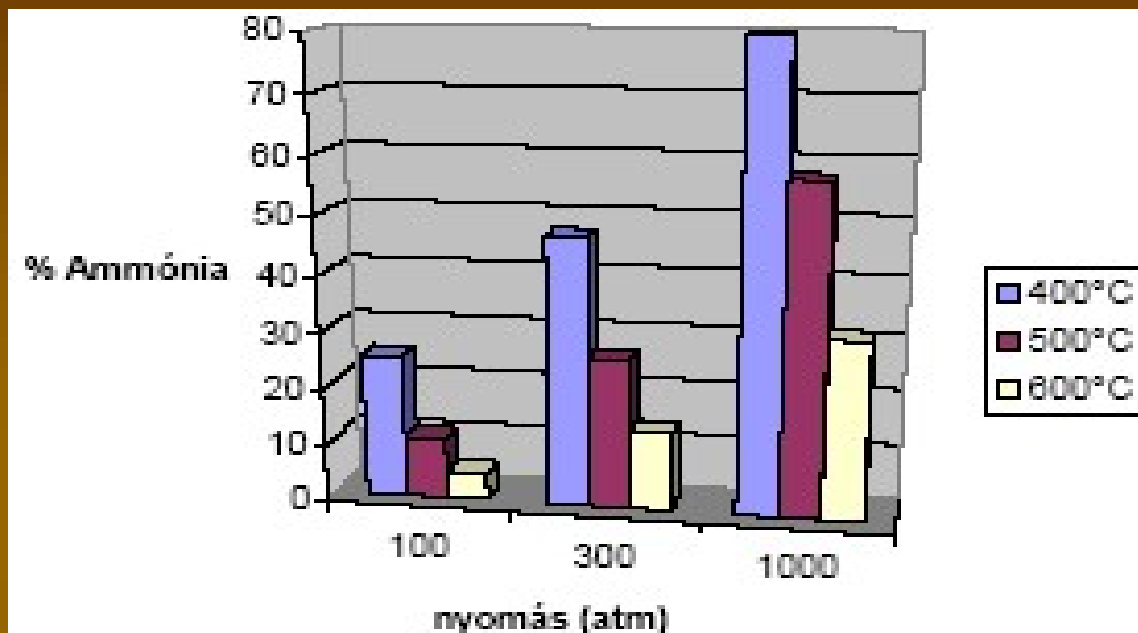
Az egyensúlyi gázelegy
összetétele a nyomás
és a hőmérséklet
függvényében:

Alacsony hőmérséklet : kicsi reakciósebesség

Katalizátor

$\text{Fe-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$

A katalizátor igen érzékeny
kénvegyületek H_2S , COS (karbonil-szulfid) megmérgezik a
katalizátort.

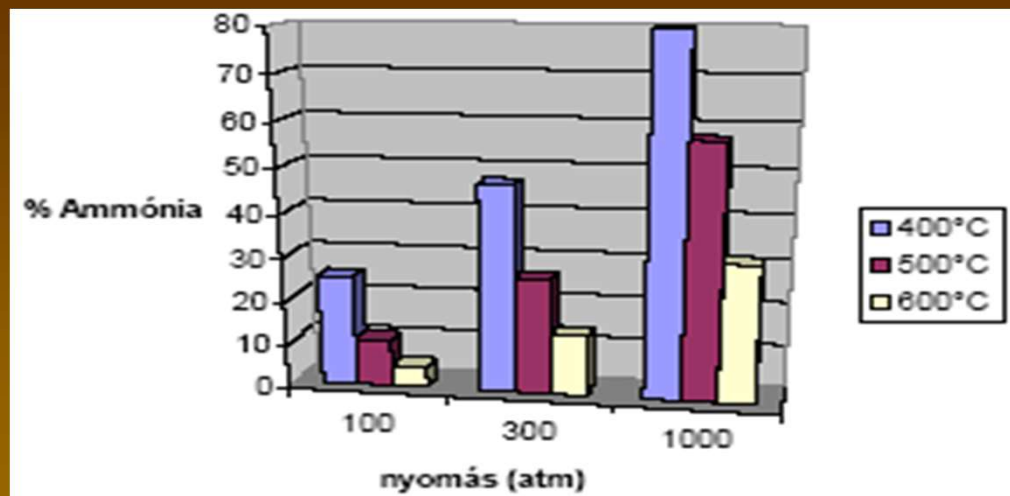


Az egyensúly eltolás lehetősége/1

Nyomás változtatás az egyensúlyi rendszerben



1 térf. 3 térf. 2 térf.



Nyomás növeléssel a termék irányába tolható az egyensúly.
Csak akkor hatásos, ha térfogat változás történik a reakció során

Hőmérséklet változás hatása az egyensúlyi rendszerre

Exotherm reakciók: növekvő hőmérséklet hatására a kiindulási anyagok irányába tolódik el az egyensúly.

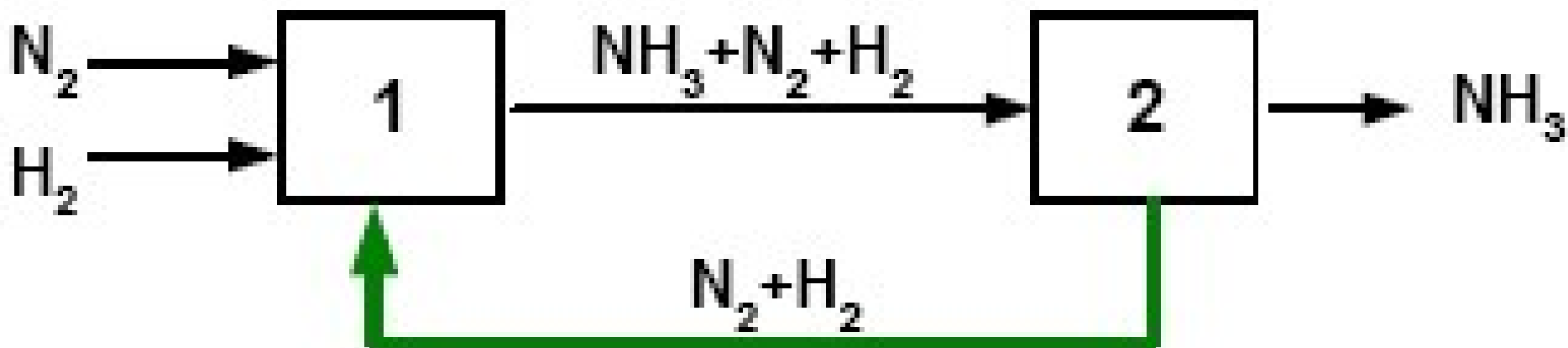
Endotherm reakciók : növekvő hőmérséklet hatására a termékek irányába tolódik el az egyensúly

HATÁS – ELLENHATÁS törvénye

Az egyensúlyi rendszer mindig kitér külső behatás esetén

Ammónia szintézis

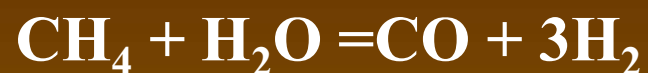
A konverzió nem teljes : recirkuláció



A folyamat leírása:

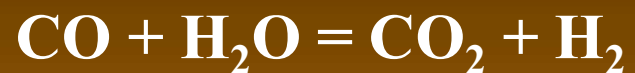
- A szintézisgáz nem alakul át teljesen
- Az átalakult ammóniát kondenzáltatás után elvezetik, a maradék gázt recirkuláltatják
- A rendszerbe csak annyi friss gázelegyet visznek, ami a képződött ammónia pótlására szükséges
- A cirkuláló gázelegyből időnként lefűvatnak az esetleges szennyeződések feldúsulásának elkerülésére

Egyensúlyi összetétel hőmérséklet és nyomásfüggése

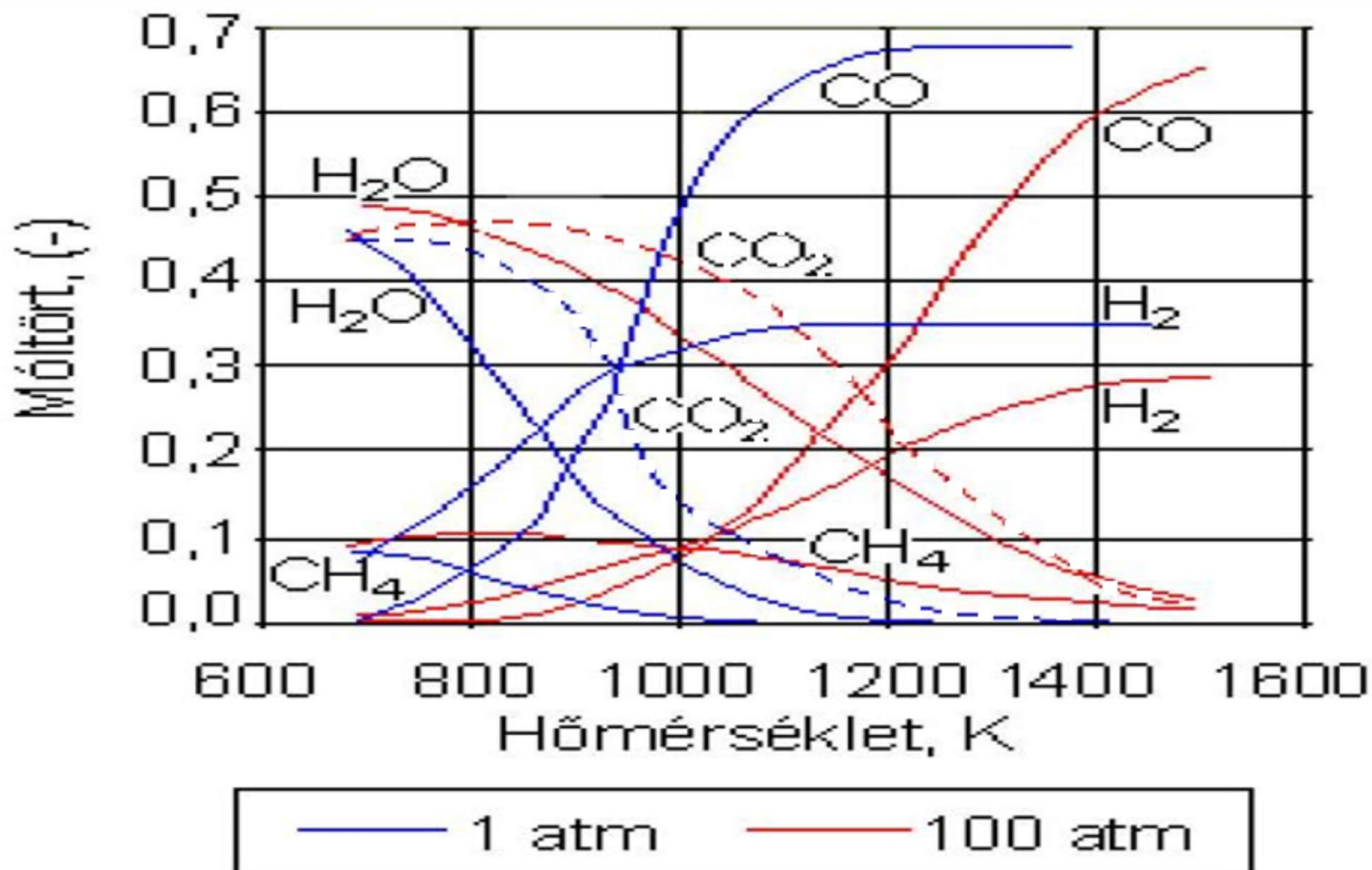


+207 kJ

mólszám-növekedés



-42 kJ



Az egyensúly eltolási lehetősége/2

Koncentráció változtatás az egyensúlyi rendszerben



$$K_c = \frac{[\text{észter}] [\text{víz}]}{[\text{sav}] [\text{alkohol}]}$$

$$K_{\text{etil-acetát}} = 4$$

Egyensúlyi állapotban kétszer annyi termékek koncentrációja
(azonos kiindulási koncentráció esetén) **átalakulás: 67%**

Hogyan lehetne megnövelni a termék (észter) mennyiségét ?

1. Az egyensúlyi koncentrációhoz képest megnövelem a kiindulási anyag valamelyikét. K = állandó miatt a rendszer a termék képződése irányába mozdul el mindaddig amíg a tört értéke el nem éri a K értékét.
2. Befolyásolás: a termék egyikét folyamatosan elvonom a rendszerből (észterképződéskor a vizet)