

Dr. Hornyánszky Gábor

egyetemi docens

BME Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar

A kémiai egyensúly

Alapfogalmak

Egyensúlyi reakcióról akkor beszélünk, ha a vizsgált reakció megfordítható, azaz a kiindulási anyagokból képződő termékek visszaalakulnak a kiindulási anyagokká.

Amikor az oda- és a visszaalakulás sebessége egyenlővé válik, úgynevezett dinamikus egyensúly alakul ki.

Az egyensúlyi állapotot az egyensúlyi állandó jellemzi, amely adott hőmérsékleten jellemző egy reakcióra.

Jele a K_c , ahol a c jelzés a koncentrációkra utal.
(Gázegyensúlyok esetében szokták használni a K_p állandót is, amit a parciális nyomásokkal számítanak ki.)

A tömeghatás törvénye

Az egyensúly törvénye (tömeghatás törvénye) szerint egy egyensúlyi folyamatban a termékek egyensúlyi koncentrációjának megfelelő hatványon vett szorzatából és a kiindulási anyagok egyensúlyi koncentrációjának megfelelő hatványon vett szorzatából képzett tört értéke adott hőmérsékleten állandó.

Tekintsük a $N_2(g) + 3 H_2(g) \leftrightarrow 2 NH_3(g)$ folyamatot.

A folyamat egyensúlyi állandója:

$$K = \frac{[NH_3]_e^2}{[H_2]_e^3 \cdot [N_2]_e}, \text{ ahol a } [NH_3]_e, [H_2]_e, [N_2]_e \text{ az egyensúlyi koncentrációk}$$

A Le Chatelier-Braun elv (a legkisebb kényszer elve)

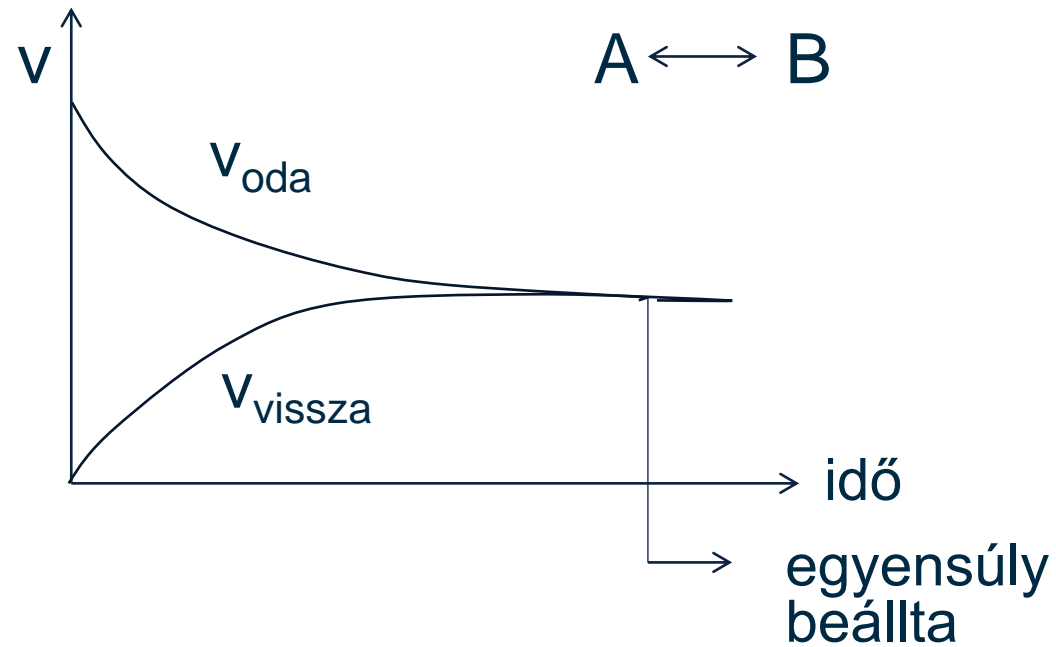
Ha egy egyensúlyi rendszert valamilyen zavaró hatás éri, akkor a rendszer olyan választ ad, ami a zavaró hatást csökkenteni igyekszik.

A koncentráció változtatásának hatása:

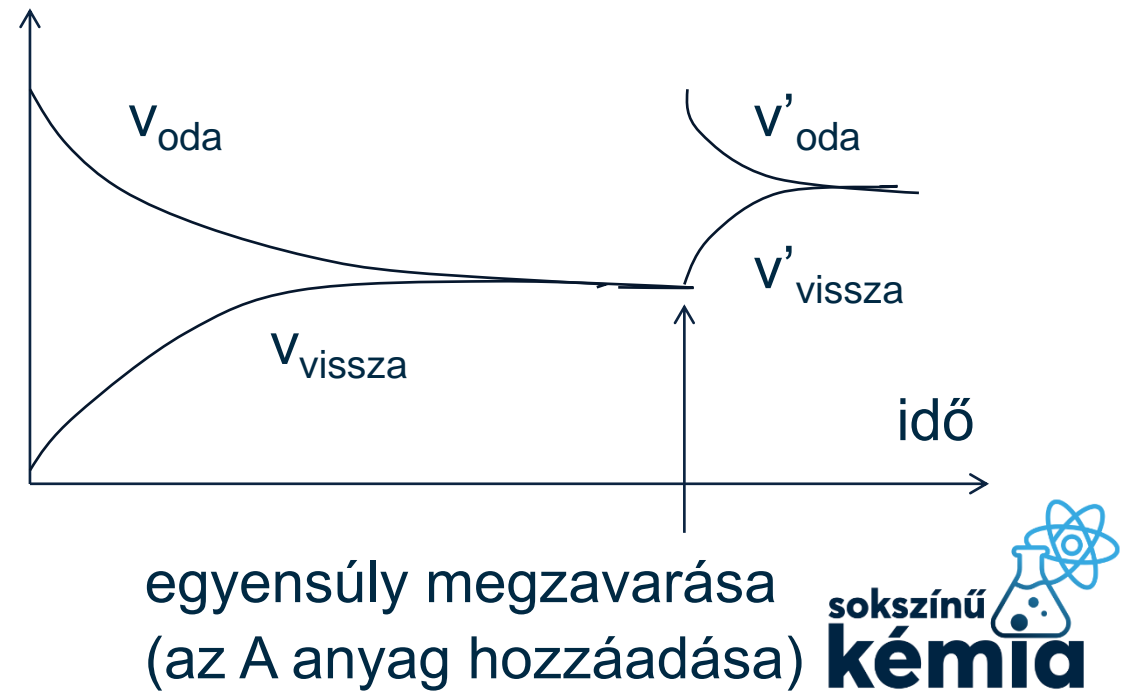
A kiindulási anyagok koncentrációjának növelése vagy a termékek elvezetése az egyensúlynak az átalakulás irányába való eltolódását okozza. A kiindulási anyagok koncentrációjának csökkentése és, vagy a termékek koncentrációjának növelése a visszaalakulás irányába tolja el az egyensúlyt.

Az egyensúly megzavarása

A reakciósebességek változása



A reakciósebességek változása az egyensúly megzavarása esetén



Az egyensúly megzavarása

A hőmérséklet-változás hatása:

A Le Chatelier-Braun elv alapján a hőmérséklet *emelése* az *endoterm*, a hőmérséklet *csökkentése* az *exoterm* irányba tolja el az egyensúlyt. A hőmérséklet változtatásakor *megváltozik az egyensúlyi állandó*, mivel a hőmérséklet nem egyforma mértékben változtatja meg az oda- és visszaalakulás reakciósebességét (azaz a reakciósebességi állandókat).

$v = k * [u_1] * [u_2]$ és $k = A / e^{E_a/R \cdot T}$, ahol a „A” a reakciókonstans, $[u_1]$ és $[u_2]$ a kiindulási anyagok koncentrációi.

Az egyensúly megzavarása

A nyomásváltoztatás hatása:

A nyomás *csak* akkor befolyásolja az egyensúlyi állapotot, *ha* a folyamat mólszám-változással jár. A nyomás növelése a Le Chatelier-Braun elv értelmében a mólszám csökkenése irányába tolja el az egyensúlyt. (A kisebb mólszám kisebb nyomást jelent. A rendszer csökkenteni igyekszik a nyomást.)

A katalizátor hatása az egyensúlyra:

A katalizátor mindkét irányban csökkenti az aktiválási energiát, ezért az egyensúly gyorsabban alakul ki, de az egyensúlyi *koncentrációviszonyokat* a katalizátorok *nem befolyásolják*.

Sav-bázis egyensúlyok

A gázfázisban lejátszódó egyensúlyi reakciók mellett a vizes oldatban lejátszódó egyensúlyok a kémiai reakciók egyik fontos típusai.

Ezek között is kiemelt szerepet töltenek be a sav-bázis egyensúlyok.

Amíg egyes savak, illetve bázisok vizes oldatban teljesen disszociálnak (erős savak, illetve bázisok), addig mások csak részlegesen, egy adott egyensúly eléréséig változnak (gyenge savak, illetve bázisok).

Sav-bázis egyensúlyok

Tekintsük az alábbi egyensúlyi reakciót:

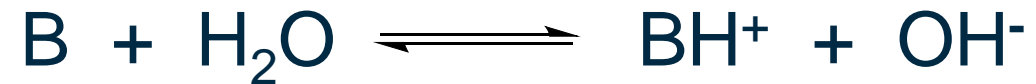


A folyamat egyensúlyi állandója $K_s = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

Minél nagyobb a K_s értéke, annál erősebb savról beszélünk.

Sav-bázis egyensúlyok

Ugyanez bázisok esetében:



A folyamat egyensúlyi állandója $K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$

Minél nagyobb a K_b értéke, annál erősebb bázisról beszélünk.

Hidrolízis

Ha egy gyenge sav erős bázissal képzett sóját (pl. nátrium-acetát) vizes oldatba tesszük, akkor a gyenge sav savmaradéka reakcióba lép a vízzel, miközben hidroxid ionok keletkeznek. A folyamatot hidrolízisnek nevezzük.

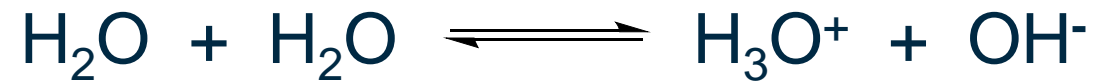


$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] * [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = ([\text{H}^+] * [\text{OH}^-]) / \frac{[\text{H}^+] * [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} =$$
$$([\text{H}^+] * [\text{OH}^-]) * \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{H}^+] * [\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_v / K_s.$$

$$K_h = K_v / K_s = 10^{-14} / 1,78 * 10^{-5} = 5,618 * 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$$

Autoprotolízis

A sav-bázis tulajdonságok értelmezésében fontos szerepe van a víz ionos disszociációjának is.



A folyamat egyensúlyi állandója:

$$K_{d(\text{víz})} = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 10^{-15,74}$$

Vízionszorzat

Ha a víz disszociációs egyensúlyi állandó [$K_{d(\text{víz})}$] nevezőjében található vízkoncentrációval ($55,555 \text{ mol/dm}^3$) is átszorozunk, kapjuk a víz ionszorzatát:

$$K_v = K_{d(\text{víz})} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-] = 10^{-14}$$

Semleges oldatban: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 10^{-7}$

A pH fogalma – a pH skála

A pH a H^+ ion koncentrációjának negatív logaritmusa:

$$pH = - \lg [H^+]$$

A pH skála 0-14 között terjed.

A semleges kémhatásnak a $pH = 7$ érték felel meg.

Az alatt (0-6,99) savas kémhatásról, a felett (7,01-14) lúgos kémhatásról beszélünk.

A pH fogalom mellett gyakran használják a pOH fogalmát, ami az OH^- ion (hidroxid ion) koncentrációjának negatív logaritmusa.

$$pOH = - \lg [OH^-]$$

Sav-bázis indikátorok

A kémhatás jelzésére szolgáló vegyületek a sav-bázis indikátorok.

Ezek a molekulák különböző pH tartományban más-más alakban léteznek, melyek a színükben is különböznek egymástól, ily módon színváltozással jelzik a kémhatás megváltozását.

indikátor	Savas szín	Bázikus szín	Átcsapási pH tartomány
fenolftalein	színtelen	bíbor	8,2 – 10,0
metilnarancs	vörös	sárga	3,1 – 4,4
lakmusz	vörös	kék	5,0 – 8,0

Savállandó, bázisállandó

Vizes oldatban a pH és a pOH értékek összege mindig 14.

$\text{pH} + \text{pOH} = 14$ (A vízionszorzat egyenletét logaritmizálva adódik.)

Gyenge savaknál a savi disszociációs állandó (K_s) értéke viszonylag kicsi szám, ezért bevezették a pH mintájára a $\text{p}K_s$ fogalmát:

$\text{p}K_s = -\lg K_s$ (Pl.: ecetsav $K_s = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $\text{p}K_s = 4,75$)

Gyenge bázisok esetében hasonlóan:

$\text{p}K_b = -\lg K_b$ (Pl.: ammónia $K_b = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $\text{p}K_b = 4,75$)

A saverősség értelmezése

Egy sav erősségét a visszamaradó konjugált bázisának termodinamikai stabilitása határozza meg. Minél stabilabb a konjugált bázis, annál erősebb a sav.

Például a hidrogén-halogénsavak erősségének sorrendje:



összhangban azzal, hogy a halogenid-ionok stabilitása a



sorrendben változik.

A saverősség értelmezése

Hasonló módon a hangyasav erősebb sav az ecetsavnál:

HCOOH és HCOO^- illetve CH_3COOH és CH_3COO^-

Illetve a metanol az etanolnál:

CH_3OH és CH_3O^- illetve $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ és $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$

A szupersavak

Amennyiben a visszamaradó konjugált bázis stabilitását meg tudjuk növelni, az eredeti sav saverőssége fokozható.

Lewis-savak (elektronpár befogadására alkalmas vegyületek) alkalmazásával a saverősség több nagyságrenddel is megnövelhető.

A ma ismert legerősebb mágikus sav a HF + SbF₅ rendszer. A proton leadása után a visszamaradó anion az SbF₆⁻ komplex.

A fenti rendszer alkalmazásával karbokationok is előállíthatók.



(Oláh György, kémiai Nobel díj 1994)

Köszönöm a figyelmet!