

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Χρήστος Παππάς
Καθηγητής

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

ΣΤΑΤΙΚΗ – ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

1. Μια ισορροπία λέγεται **στατική** όταν παραμένει ποιοτικά και ποσοτικά αμετάβλητη.
2. Η ισορροπία λέγεται **δυναμική** όταν μεταβάλλεται ποιοτικά αλλά όχι ποσοτικά.

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Έστω η χημική αντίδραση



- Η αντίδραση επειδή έχει $\Delta G^0_{298} < 0$ φαίνεται ότι οδεύει ποσοτικά προς τα δεξιά.
- Χρησιμοποιώντας 2 mol N_2 και 6 mol H_2 θα έπρεπε τελικά να προκύψουν 4 mol NH_3 .
- Πειραματικά βρέθηκαν τελικά 0,5 mol N_2 , 1,5 mol H_2 και 3 mol NH_3 .

ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

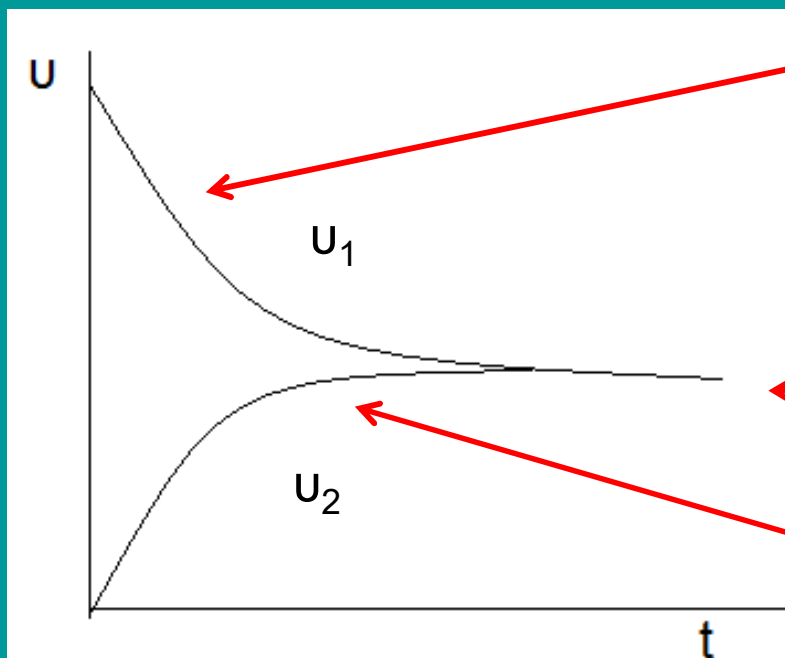
Στην ίδια θερμοκρασία λαμβάνει χώρα και η αντίδραση



ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

- Αρχικά η αντίδραση σύνθεσης της NH_3 βαίνει με μια ταχύτητα u_1 .
- Όταν σχηματίζεται μια ποσότητα NH_3 , μέρος της ποσότητας αυτής διασπάται σύμφωνα με την αντίθετη αντίδραση με μια ταχύτητα u_2 .
- Η παραπάνω διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα, με την πάροδο του χρόνου, οι συγκεντρώσεις των N_2 και H_2 να μειώνονται ενώ η συγκέντρωση της NH_3 να αυξάνει.
- Επομένως η ταχύτητα u_1 μειώνεται ενώ η u_2 αυξάνει.
- Άρα κάποια στιγμή οι ταχύτητες θα εξισωθούν .
- Η κατάσταση που περιέρχεται το σύστημα όταν οι ταχύτητες είναι ίσες είναι κατάσταση δυναμικής ισορροπίας (**χημική ισορροπία**).

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ



ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ



Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα και κατά τις δύο κατευθύνσεις λέγονται **αμφίδρομες** και καταλήγουν σε κατάσταση χημικής ισορροπίας.



ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Αρχή Le Chatelier

Όταν μεταβληθεί ένας από τους παράγοντες ισορροπίας (συγκέντρωση, θερμοκρασία, πίεση), η θέση της ισορροπίας μετατοπίζεται προς εκείνη την κατεύθυνση στην οποία εξουδετερώνεται η επιφερόμενη μεταβολή.

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Αρχή Le Chatelier

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ



Ποια κατεύθυνση θα ακολουθήσει η ισορροπία αν: α) αυξήσουμε τη συγκέντρωση του Br_2 , β) μειώσουμε τη συγκέντρωση του Cl_2 , γ) αυξήσουμε τη συγκέντρωση του BrCl .

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Όταν αυξηθεί η συγκέντρωση του Br_2 για να εξουδετερωθεί η μεταβολή πρέπει η ισορροπία να μετατοπιστεί δεξιά.

β) Όταν μειωθεί η συγκέντρωση του Cl_2 για να εξουδετερωθεί η μεταβολή πρέπει η ισορροπία να μετατοπιστεί αριστερά.

γ) Όταν αυξηθεί η συγκέντρωση του BrCl για να εξουδετερωθεί η μεταβολή πρέπει η ισορροπία να μετατοπιστεί αριστερά.

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Αρχή Le Chatelier

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

2. Δίνονται οι ισορροπίες



Ποια κατεύθυνση θα ακολουθήσει κάθε ισορροπία αν αυξήσουμε τη θερμοκρασία;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Όταν αυξηθεί η θερμοκρασία για να εξουδετερωθεί η μεταβολή πρέπει η ισορροπία να μετατοπιστεί προς εκείνη την κατεύθυνση προς την οποία απορροφάται θερμότητα.

Επομένως η 1 θα μετατοπιστεί αριστερά ενώ η 2 προς τα δεξιά.

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Αρχή Le Chatelier

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

3. Δίνονται οι ισορροπίες



Ποια κατεύθυνση θα ακολουθήσει κάθε ισορροπία αν αυξήσουμε την πίεση;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η πίεση επηρεάζει τη θέση μιας ισορροπίας εφόσον στην ισορροπία συμμετέχουν αέρια.

Όταν αυξηθεί η πίεση για να εξουδετερωθεί η μεταβολή πρέπει η ισορροπία να μετατοπιστεί προς εκείνη την κατεύθυνση προς την οποία μειώνεται ο αριθμός των mol των αερίων, ώστε να μειωθεί η πίεση.

Επομένως η 1 θα μετατοπιστεί δεξιά ενώ η 2 δεν επηρεάζεται από τη μεταβολή της πίεσης γιατί δεν έχουμε μεταβολή των mol των αερίων.

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Αρχή Le Chatelier

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

4. Δίνεται η ισορροπία



Ποια κατεύθυνση θα ακολουθήσει η ισορροπία αν αυξήσουμε τον όγκο του δοχείου στο οποίο λαμβάνει χώρα η ισορροπία;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Όταν αυξηθεί ο όγκος μειώνεται η πίεση.

Για να εξουδετερωθεί η μεταβολή πρέπει η ισορροπία να μετατοπιστεί προς εκείνη την κατεύθυνση προς την οποία αυξάνεται ο αριθμός των mol των αερίων, ώστε να αυξηθεί η πίεση.

Επομένως η ισορροπία θα μετατοπιστεί δεξιά.

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Σταθερές ισορροπίας

Σταθερά ισορροπίας K_c



Όταν δεν έχει αποκατασταθεί ακόμη η ισορροπία ισχύει η σχέση:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

ΔG = η ελεύθερη ενέργεια στη θερμοκρασία της ισορροπίας

Q = πηλίκο της αντίδρασης

ΔG^0 = η ελεύθερη ενέργεια σε πρότυπες συνθήκες

$$Q = \frac{[\Gamma]^\gamma [\Delta]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

R = η παγκόσμια σταθερά των αερίων

T = η απόλυτη θερμοκρασία της ισορροπίας

$[A], [B], [\Gamma], [\Delta]$ = οι συγκεντρώσεις

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Σταθερές ισορροπίας

Σταθερά ισορροπίας K_c

Στην ισορροπία θα ισχύει ότι $\Delta G=0$.

Επομένως η σχέση $\Delta G=\Delta G^0 + RT\ln Q$ γίνεται $\Delta G^0 = - RT\ln K_c$ (1),

Το Q αντικαταστάθηκε από το K_c (σταθερά ισορροπίας) διότι τώρα χρησιμοποιούνται οι συγκεντρώσεις των Α, Β, Γ και Δ στην ισορροπία.

Από τη σχέση (1) προκύπτει ότι

$$K_c = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

Επομένως η K_c εξαρτάται μόνον από τη θερμοκρασία επειδή όλα τα υπόλοιπα μεγέθη είναι σταθερά.

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Σταθερές ισορροπίας

Σταθερά ισορροπίας K_c



Αν μια ισορροπία είναι ενδόθερμη η ισορροπία, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier , μετατοπίζεται δεξιά και επομένως η K_c αυξάνει.



Αν μια ισορροπία είναι εξώθερμη η ισορροπία, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier , μετατοπίζεται αριστερά και επομένως η K_c μειώνεται.

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Σταθερές ισορροπίας

Σταθερά ισορροπίας K_c



$$K_c = \frac{[\Gamma]^\gamma [\Delta]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

1. Αν $K_c > 1$ η ισορροπία είναι μετατοπισμένη δεξιά
2. Αν $K_c < 1$ η ισορροπία είναι μετατοπισμένη αριστερά

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Σταθερές ισορροπίας

Σταθερά ισορροπίας K_c



Από τη σχέση $\Delta G^0 = -RT \ln K_c$ προκύπτει ότι:

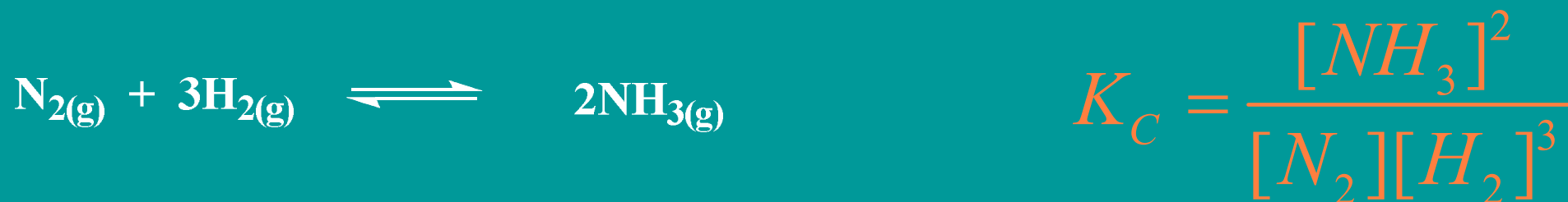
1. Αν η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά ισχύει ότι $K_c > 1$ και επομένως $\Delta G^0 < 0$ (αυθόρμητη διαδικασία).
2. Αν η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά ισχύει ότι $K_c < 1$ και επομένως $\Delta G^0 > 0$ (μη αυθόρμητη διαδικασία).

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Σταθερές ισορροπίας

Σταθερά ισορροπίας K_c

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ



Τα στερεά δρουν περισσότερο με την επιφάνειά τους και όχι με τη συγκέντρωσή τους, δηλαδή η συγκέντρωσή τους παραμένει σταθερή και επομένως ενσωματώνεται στη K_c .

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Σταθερές ισορροπίας

Σταθερά ισορροπίας K_p

Όταν σε μια ισορροπία συμμετέχουν αέρια είναι δυνατόν αντί της σταθεράς K_c να χρησιμοποιηθεί η σταθερά K_p .

Η διαφορά μεταξύ των δύο σταθερών είναι ότι αντί των συγκεντρώσεων γίνεται χρήση των μερικών πιέσεων.

Έστω η ισορροπία



Από την καταστατική εξίσωση των αερίων για τη μερική πίεση κάθε αερίου έχουμε:

$$PV = nRT \rightarrow P = \frac{n}{V} RT \rightarrow P = cRT \rightarrow c = \frac{P}{RT} \quad (1)$$

c = η συγκέντρωση του αερίου

P = η μερική πίεση του αερίου

R = η παγκόσμια σταθερά των αερίων

T = η απόλυτη θερμοκρασία

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Σταθερές ισορροπίας

Σταθερά ισορροπίας K_p

Η σταθερά K_C για την ισορροπία είναι η:
$$K_C = \frac{[\Gamma]^\gamma [\Delta]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} \quad (2)$$

Η σχέση (2) με χρήση της (1) γίνεται

$$K_C = \frac{[\Gamma]^\gamma [\Delta]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} \longrightarrow K_C = \frac{\frac{P_\Gamma^\gamma}{(RT)^\gamma} \cdot \frac{P_\Delta^\delta}{(RT)^\delta}}{\frac{P_A^\alpha}{(RT)^\alpha} \frac{P_B^\beta}{(RT)^\beta}}$$

$$\longrightarrow K_C = \frac{P_\Gamma^\gamma P_\Delta^\delta}{P_A^\alpha P_B^\beta} \cdot (RT)^{(a+\beta)-(\gamma+\delta)} \longrightarrow K_C = K_P (RT)^{\Delta n}$$

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

ΑΣΚΗΣΕΙΣ



είναι 4 στους 25°C . Σε δοχείο σταθερού όγκου εισάγονται 0,4 mol CO και 0,6 mol H_2O στην παραπάνω θερμοκρασία. Ζητούνται: α) Η σταθερά K_p της ισορροπίας στη παραπάνω θερμοκρασία, β) Τα g του CO_2 στην ισορροπία. (ArC=12, ArO=16)

ΛΥΣΗ

$$\alpha) K_C = K_P(RT)^{1-(1+1)} \rightarrow K_P = K_C RT = 4 \cdot 0,082 \cdot 298 = 97,744$$

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

β)

(mol)	$\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$		\rightleftharpoons	$\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2(g)$	
Αρχικά	0,4	0,6		0	0
Αντιδ.-Παρ.	X	X		X	X
Ισορροπία	0,4-X	0,6-X		X	X

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} \longrightarrow K_c = \frac{\frac{X}{V} \cdot \frac{X}{V}}{\frac{0,4-X}{V} \cdot \frac{0,6-X}{V}} \longrightarrow 4 = \frac{X^2}{(0,4-X) \cdot (0,6-X)}$$

Λύνοντας τη δευτεροβάθμια εξίσωση βρίσκουμε $X_1=1,02$ και $X_2=0,31$.

Η X_1 απορρίπτεται διότι τότε οι ποσότητες των CO και H₂O θα ήταν αρνητικές.

Η X_2 είναι δεκτή. Επομένως $n_{\text{CO}_2}=X=0,31$ mol.

$$n = \frac{m}{Mr} \rightarrow m = n \cdot Mr \rightarrow m = 0,31 \text{ mol} \cdot 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 13,64 \text{ g CO}_2$$

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

2. Να βρεθεί η K_c της ισορροπίας σε πρότυπες συνθήκες.



Δίνονται: $\Delta G^0_{f, \text{N}_2\text{O}_{4(g)}} = 97,8 \text{ KJ.mol}^{-1}$, $\Delta G^0_{f, \text{NO}_{2(g)}} = 51,3 \text{ KJ.mol}^{-1}$

$R = 0,082 \text{ atm.L.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

ΛΥΣΗ

Η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης είναι:

$$\Delta G^0 = 2 \Delta G^0_{f, \text{NO}_{2(g)}} - \Delta G^0_{f, \text{N}_2\text{O}_{4(g)}} = 2 \text{ mol} \cdot 51,3 \text{ KJ.mol}^{-1} - 1 \text{ mol} \cdot 97,8 \text{ KJ.mol}^{-1} = 4,8 \text{ KJ}$$

Αντικαθιστώντας στον τύπο

$$K_c = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

έχουμε:

$$K_c = 2,718^{-\frac{4,8}{0,082 \cdot 298}} = 0,822$$

ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Δίνεται η ισορροπία $4\text{HCl}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ $\Delta H < 0$

Πως θα επηρεασθεί η θέση της ισορροπίας αν: α) αυξηθεί η θερμοκρασία, β) μειωθεί η πίεση, γ) μειωθεί ο όγκος, δ) προστεθεί O_2 , ε) προστεθούν υδρατμοί.

2. Στους 27°C εισάγονται σε δοχείο όγκου 3L 1 mol PCl_3 και 2 mol Cl_2 . Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας βρέθηκαν 0,7 mol PCl_3 . Να υπολογιστούν οι K_C και K_P της ισορροπίας. $R=0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$



3. Να βρεθεί η K_C της ισορροπίας σε πρότυπες συνθήκες.



Δίνονται: $\Delta G^0_{f, \text{HCl}(g)} = -95,3 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $R=0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Γ. Πνευματικάκης, Χ. Μητσοπούλου, Κ. Μεθενίτης
Εκδόσεις «Αθ. Σταμούλης», Αθήνα 2006
2. Βασική Ανόργανη Χημεία, 6^η έκδοση
Ν. Δ. Κλούρας
Εκδόσεις «Π.Τραυλός», Αθήνα 2002
3. Γενική Χημεία, τόμος Ι
Ν. Κ. Ανδρικόπουλος
Εκδόσεις «Μπιστικέα», Αθήνα 2006