

Ακ. Έτος 2022-23

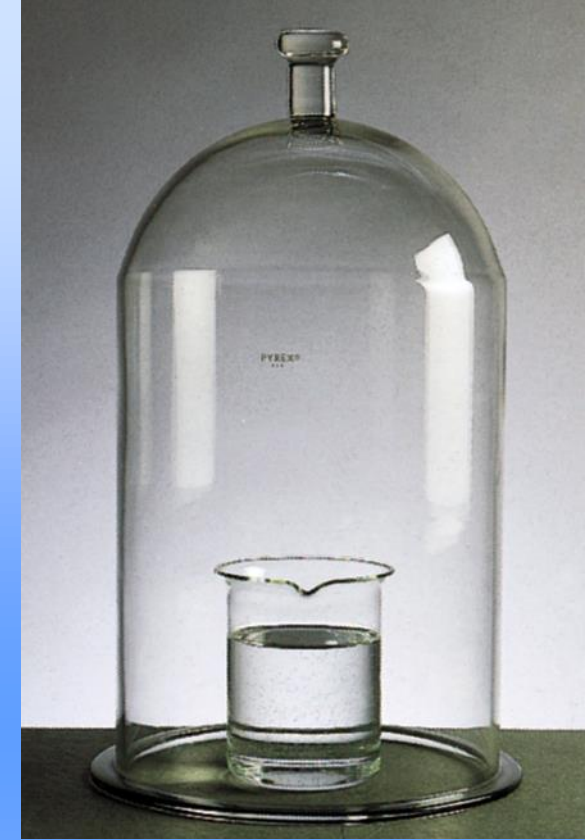
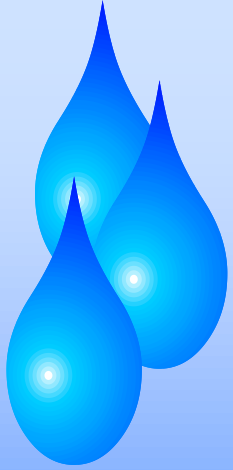


Υδατική Χημεία

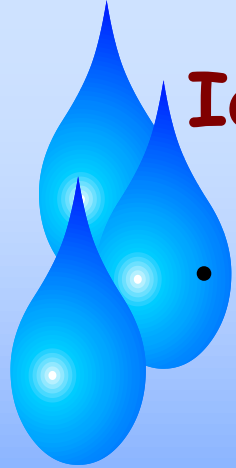
Μάθημα 3^ο

Τρίτη 15-11-2022

Ισορροπία- Οξέα Βάσεις



Χημική Ισορροπία



Ισορροπία: Βαθμός συμπλήρωσης αντίδρασης

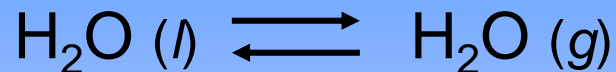
- Όταν αναφερόμαστε στην στοιχειομετρία μιας αντίδρασης αναφερόμαστε στην θεωρητική της απόδοση. Ωστόσο στην πράξη οι αποδόσεις μπορεί να είναι πολύ μικρότερες.
- Ένας ακόμα σημαντικός λόγος είναι η *αντιστρεψιμότητα* των αντιδράσεων : Μερικές αντιδράσεις αποδίδουν το 70% του υπολογιζόμενου προϊόντος.
- Η ισορροπία αναφέρεται στον *βαθμό συμπλήρωσης* μιας αντίδρασης.

Ισορροπία είναι η κατάσταση εκείνη στην οποία δεν παρατηρούνται μακροσκοπικές μεταβολές στο σύστημα.

Χημική ισορροπία αποκαθίσταται όταν:

- Οι ταχύτητες των χημικών αντιδράσεων προς δύο αντίθετες κατευθύνσεις είναι ίσες, και
- Οι συγκεντρώσεις προϊόντων και αντιδρώντων παραμένουν σταθερές

Φυσική ισορροπία



Χημική ισορροπία



COOKIE CO.

Ταχύτητα πώλησης

cookies

=

Ταχύτητα

αντικατάστασης

cookies



Η έννοια της ισορροπίας

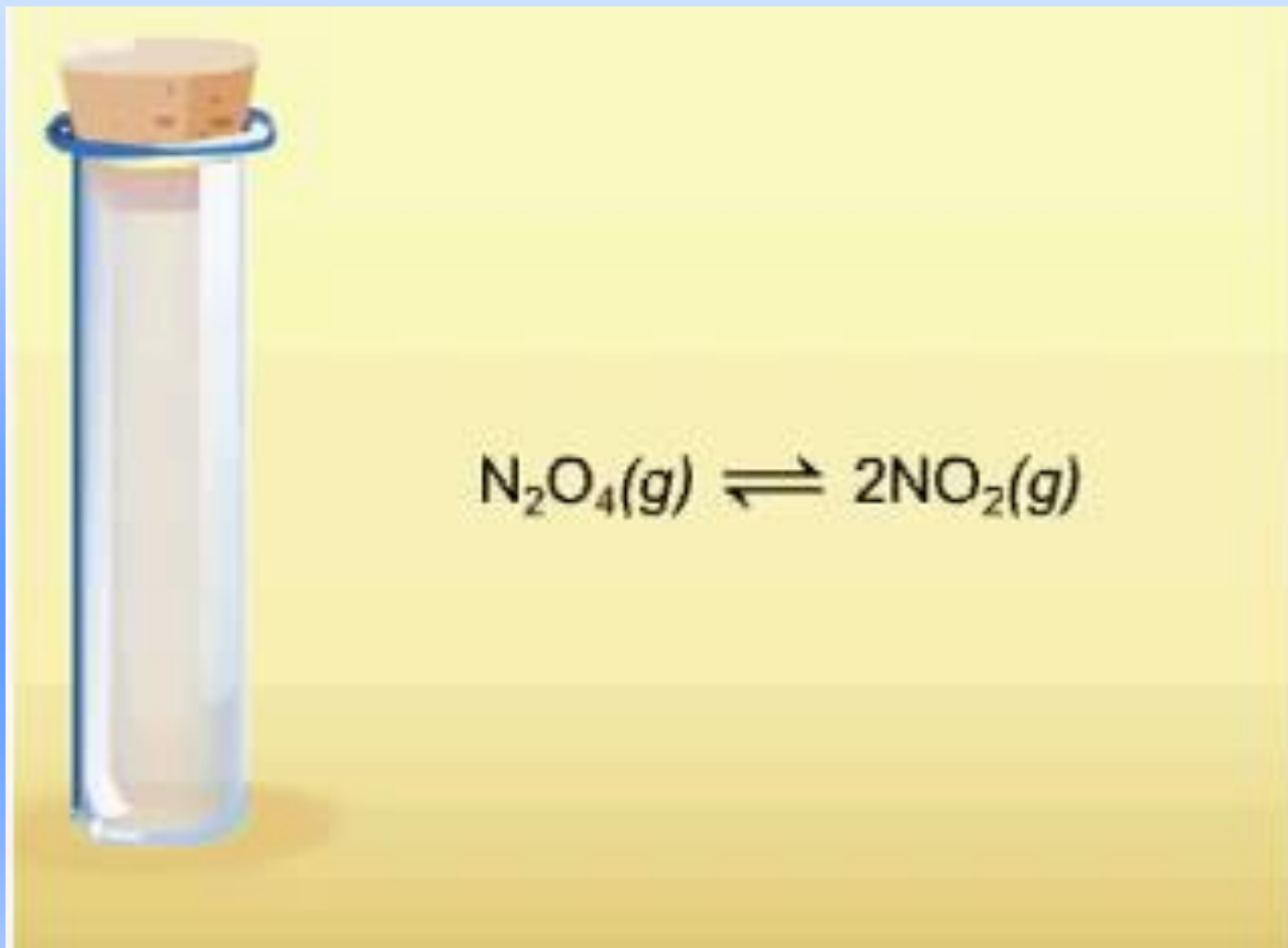
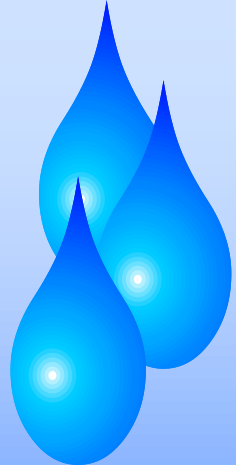
- Ας θεωρήσουμε το άχρωμο, παγωμένο N_2O_4 . Σε θερμοκρασία δωματίου αποσυντίθεται στο καστανέρυθρο NO_2 :

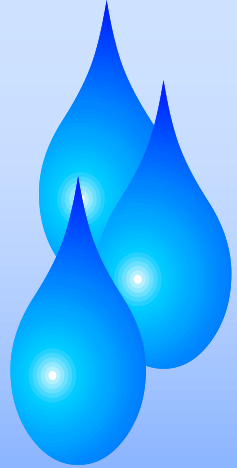


- Κάποτε, παύει η αλλαγή του χρώματος και έχουμε μίγμα N_2O_4 και NO_2 .
- Χημική ισορροπία έχουμε στο σημείο εκείνο, όπου η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά γίνεται ίση με την ταχύτητα της αντίδρασης στην αντίθετη κατεύθυνση.

Στο σημείο αυτό οι συγκεντρώσεις των διαφόρων ειδών παραμένουν αμετάβλητες.

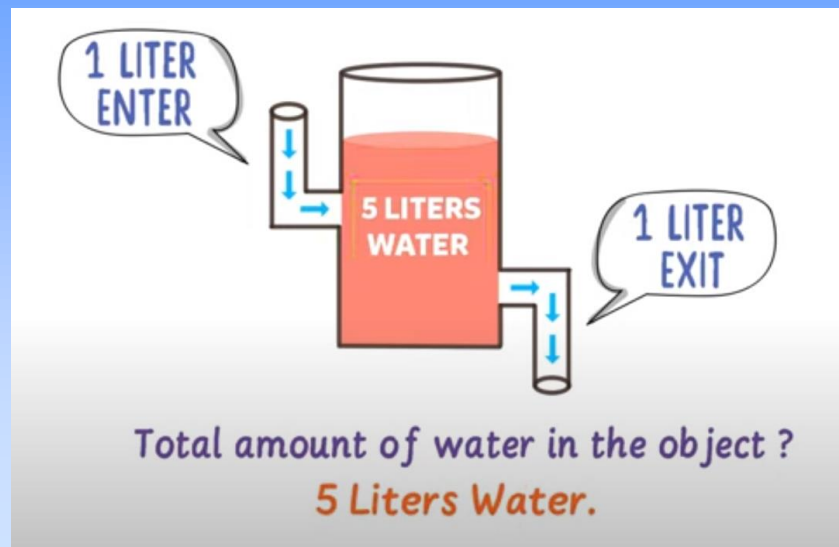
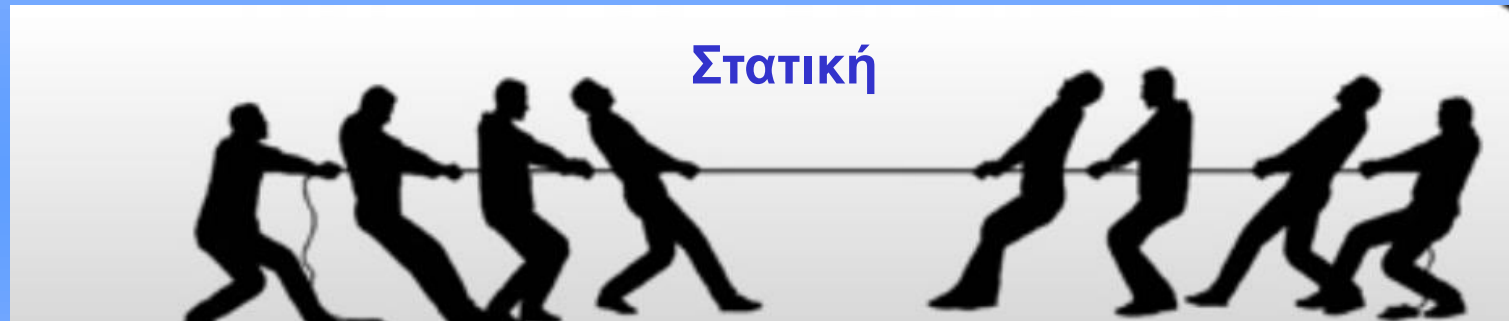
- Μοντέλο των συγκρούσεων:
 - Καθώς αυξάνει η ποσότητα του NO_2 , υπάρχει πιθανότητα δύο μόρια NO_2 να συγκρουσθούν και να σχηματίσουν ένα μόριο N_2O_4 .
 - Στην αρχή της αντίδρασης σεν υπάρχει καθόλου NO_2 οπότε η αντίστροφη αντίδραση ($2\text{NO}_2(g) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(g)$) δεν μπορεί να συμβεί.

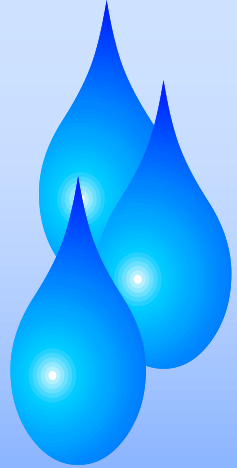




Οι χημικές ισορροπίες είναι **δυναμικές!**

Δυναμικές = κίνηση (μορίων)





GAS



10

MOLECULES

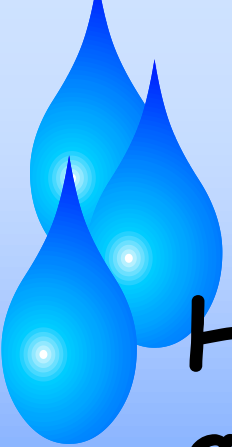
LIQUID



10

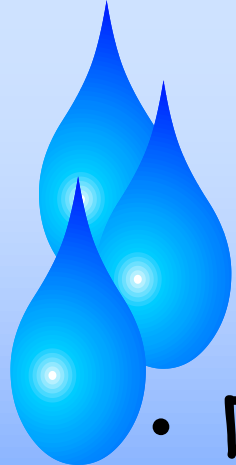
MOLECULES

Χημική ισορροπία



Η κατάσταση εκείνη στην οποία οι αντιδράσεις προς τις δύο κατευθύνσεις αντισταθμίζονται, επειδή γίνονται με την ίδια ταχύτητα

Δυναμική κατάσταση: Δεν υπάρχει (μακροσκοπική) αλλαγή



Η σταθερά ισορροπίας

- Για την αντίδραση:



Ταχύτητα:

$$v = k_f [\text{N}_2\text{O}_4]$$

- Για την αντίδραση:



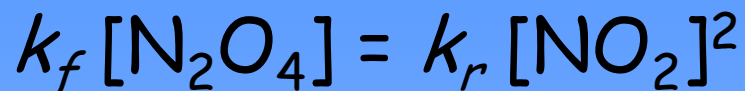
- ταχύτητα:

$$v' = k_r [\text{NO}_2]^2$$

Η σταθερά ισορροπίας

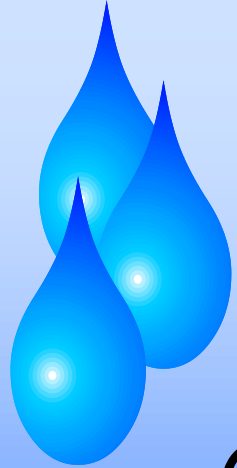
- Στην ισορροπία

Ταχύτητα_f = ταχύτητα_r



- ή,

$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$



Η σταθερά ισορροπίας

Ο λόγος των σταθερών ταχύτητας είναι σταθερά για την θερμοκρασία της αντίδρασης και

$$K_{eq} = \frac{k_f}{k_r} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

Η Ισορροπία

- Καθώς θερμαίνεται η ουσία αρχίζει να αποσυντίθεται:

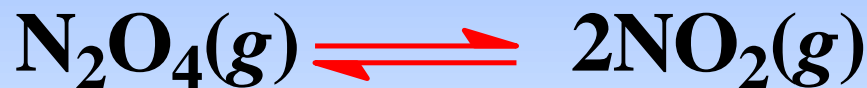


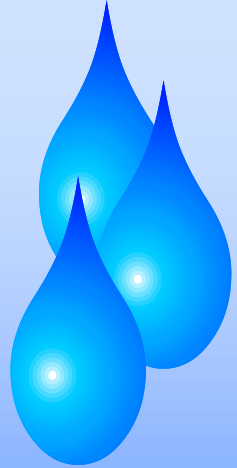
- Όταν σχηματισθεί αρκετό NO_2 μπορεί να αντιδράσει και να δώσει N_2O_4 :



- Στην κατάσταση ισορροπίας, όσο N_2O_4 αντιδρά προς σχηματισμό NO_2 τόσο NO_2 αντιδρά για τον επανασχηματισμό N_2O_4

- Το διπλό βέλος υποδηλώνει ότι η διεργασία είναι δυναμική.



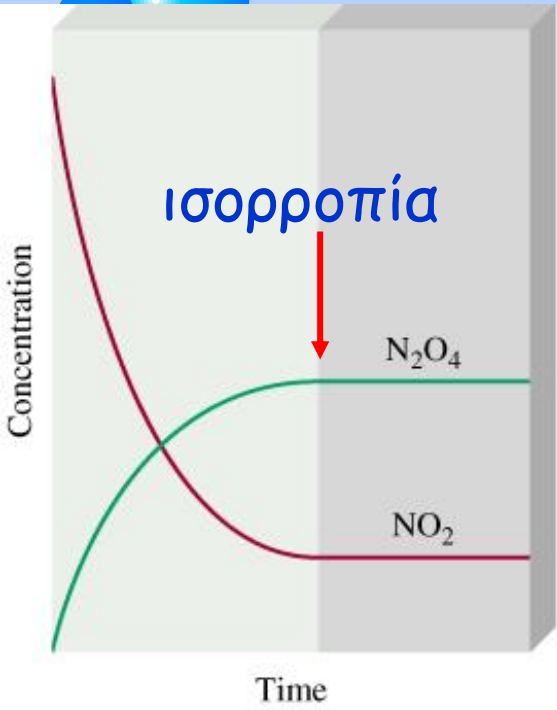
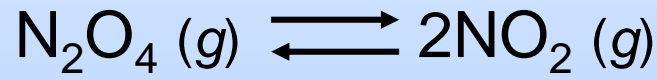
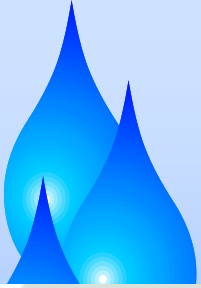


Η ισορροπία

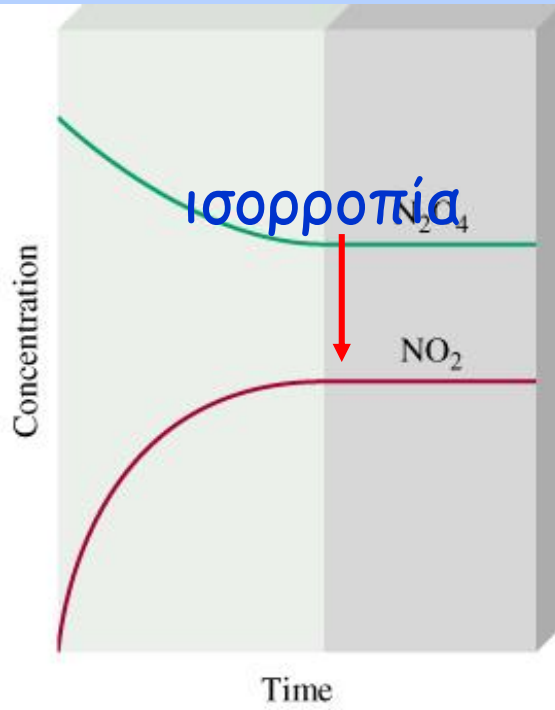


Όσο προχωρεί η αντίδραση

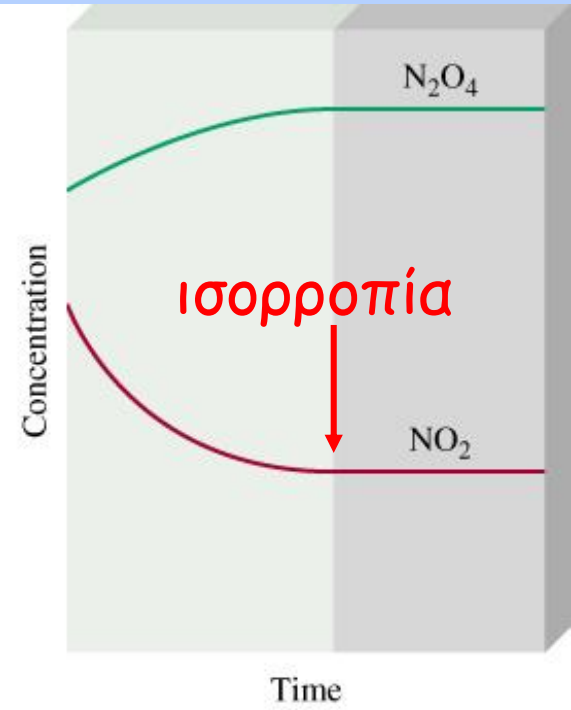
- $[A]$ ελαττώνεται μέχρι μια σταθερή τιμή,
- $[B]$ Αυξάνει από το 0 μέχρι μια σταθερή τιμή.
- Όταν τα $[A]$ και $[B]$ είναι σταθερά, αποκαθίσταται ισορροπία.



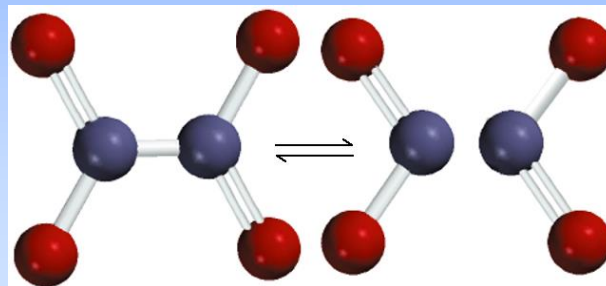
Αρχίζουμε με NO_2

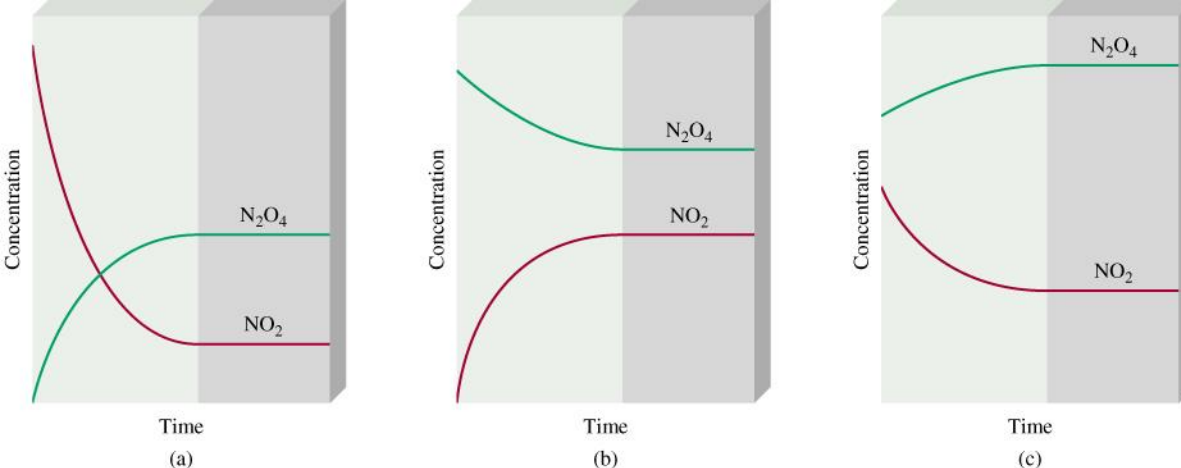


Αρχή με N_2O_4



Αρχή με NO_2 & N_2O_4





σταθερά

14.1

The NO_2 - N_2O_4 System at 25°C

TABLE

Initial Concentrations (M)		Equilibrium Concentrations (M)		Ratio of Concentrations at Equilibrium	
$[\text{NO}_2]$	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$[\text{NO}_2]$	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$	$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$
0.000	0.670	0.0547	0.643	0.0851	4.65×10^{-3}
0.0500	0.446	0.0457	0.448	0.102	4.66×10^{-3}
0.0300	0.500	0.0475	0.491	0.0967	4.60×10^{-3}
0.0400	0.600	0.0523	0.594	0.0880	4.60×10^{-3}
0.200	0.000	0.0204	0.0898	0.227	4.63×10^{-3}



Η σταθερά ισορροπίας

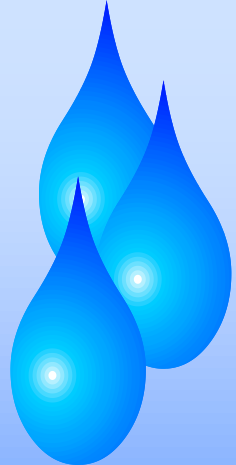
- Ασχέτως της αρχικής συγκέντρωσης αντιδρώντων-προϊόντων, στην ισορροπία ο λόγος προϊόντων αντιδρώντων θα είναι ο αυτός.
- Γενικά, για



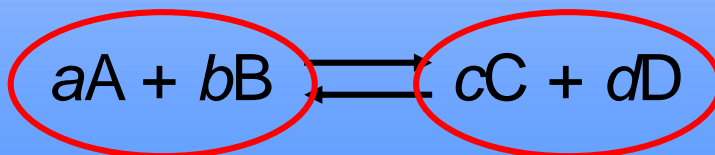
Η έκφραση για την σταθερά ισορροπίας είναι

$$K_c = \frac{[P]^p [Q]^q}{[A]^a [B]^b}$$

όπου K_c είναι η σταθερά ισορροπίας.



$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 4.63 \times 10^{-3}$$



$$K = \frac{[\text{C}]^c[\text{D}]^d}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b}$$

Νόμος δράσης των μαζών

Η ισορροπία θα είναι

$$K \gg 1$$


Προς τα δεξιά

Ευνοεί σχηματισμό προϊόντων

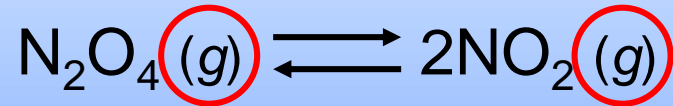
$$K \ll 1$$

Προς τα αριστερά

Ευνοεί τα αντιδρόντα



Ομογενής ισορροπία ισχύει για τις αντιδράσεις στις οποίες όλα τα αντιδρόντα χημικά είδη είναι στην αυτή φάση.



$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

Κατά κανόνα

$$K_c \neq K_p$$



$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$$

$\Delta n = \text{moles αέριων προϊόντων} - \text{moles αέριων αντιδρώντων}$
 $= (c + d) - (a + b)$

Ομογενής ισορροπία




$$K'_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]} \quad [\text{H}_2\text{O}] = \text{constant}$$

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K'_c [\text{H}_2\text{O}]$$



Γενικά δεν βάζουμε μονάδες στις σταθερές ισορροπίας.



Ετερογενείς ισορροπίες έχουμε όταν τα αντιδρόντα και τα προϊόντα βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις.



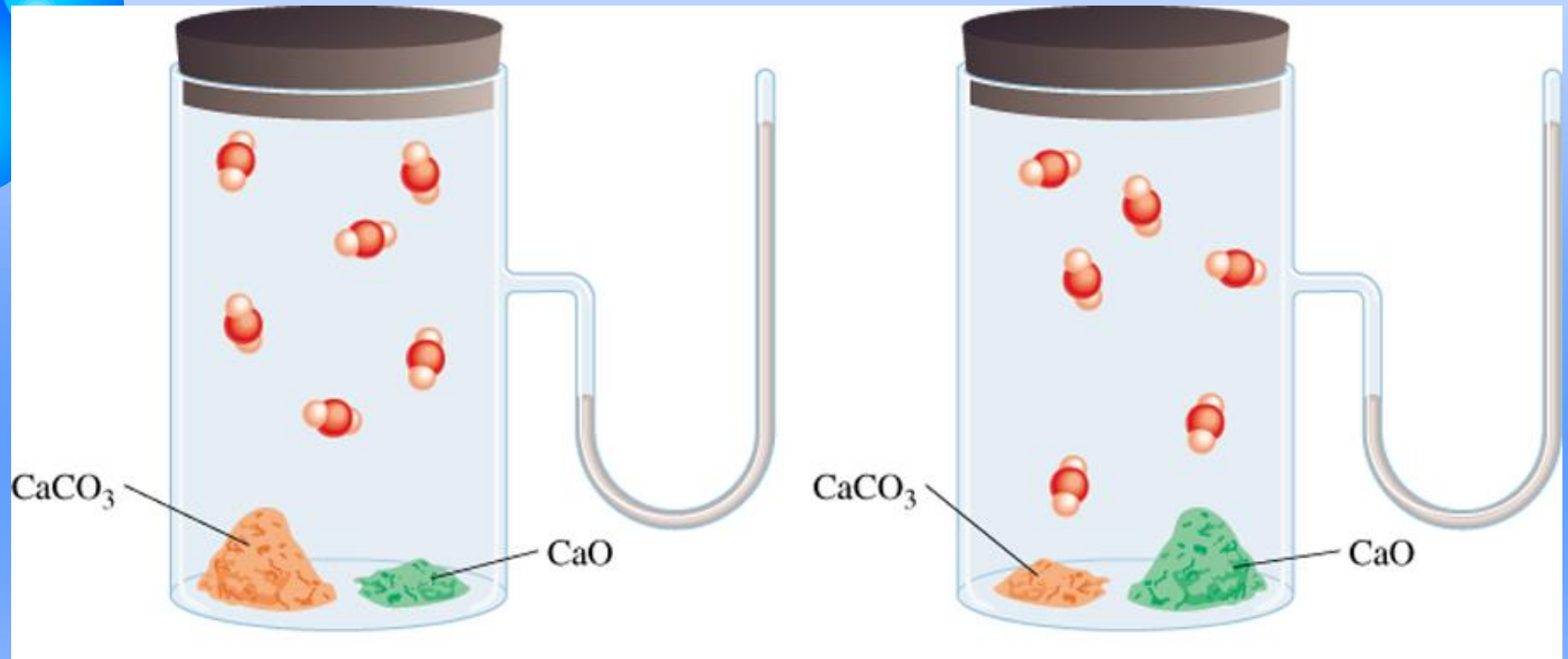
$$K'_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

$$[\text{CaCO}_3] = \text{σταθερό}$$
$$[\text{CaO}] = \text{σταθερό}$$

$$K_c = [\text{CO}_2] = K'_c \times \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]}$$

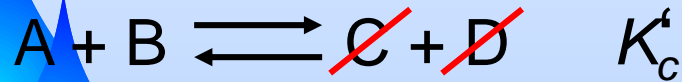
$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

Η συγκέντρωση στερεών και καθαρών υγρών δεν συμπεριλαμβάνονται στην έκφραση για την σταθερά ισορροπίας.



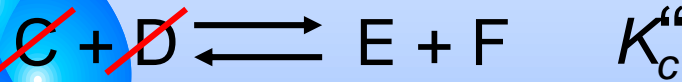
$$P_{\text{CO}_2} = K_p$$

P_{CO_2} Δεν εξαρτάται από την συγκέντρωση CaCO_3 ή CaO



$$K'_c = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

$$K''_c = \frac{[E][F]}{[C][D]}$$

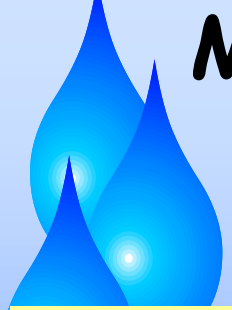


$$K_c = \frac{[E][F]}{[A][B]}$$

$$K_c = K'_c \times K''_c$$



Αν μια αντίδραση μπορεί να γραφεί ως άθροισμα δύο επιμέρους αντιδράσεων, η σταθερά ισορροπίας για την συνολική αντίδραση θα δίνεται από το γινόμενο των δύο επιμέρους σταθερών ισορροπίας.



Μικροσκοπικές (K) και Μακροσκοπικές (β) σταθερές ισορροπίας

- $\text{Cd}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}^+ \quad [\text{CdCl}^+] = K_1[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-]$
- $\text{CdCl}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}_2 \quad [\text{CdCl}_2] = K_2[\text{CdCl}^+][\text{Cl}^-]$
- $\text{CdCl}_2 + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}_3^- \quad [\text{CdCl}_3^-] = K_3[\text{CdCl}_2][\text{Cl}^-]$
- $\text{CdCl}_3^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}_4^{2-} \quad [\text{CdCl}_4^{2-}] = K_4[\text{CdCl}_3^-][\text{Cl}^-]$

- $\text{Cd}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}^+ \quad [\text{CdCl}^+] = \beta_1[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-]$
- $\text{Cd}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}_2 \quad [\text{CdCl}_2] = \beta_2[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$
- $\text{Cd}^{2+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}_3^- \quad [\text{CdCl}_3^-] = \beta_3[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-]^3$
- $\text{Cd}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}_4^{2-} \quad [\text{CdCl}_4^{2-}] = \beta_4[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-]^4$

$$\beta_1 = K_1$$

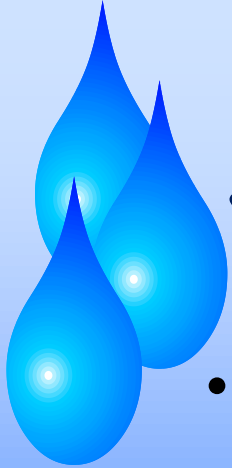
$$\beta_2 = K_1 K_2,$$

$$\beta_3 = K_1 K_2 K_3$$

$$\beta_4 = K_1 K_2 K_3 K_4$$

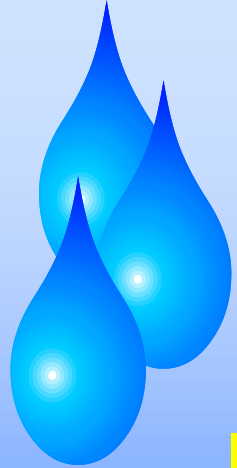
ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΜΕ ΤΗΝ K_c

- Γράφουμε την ισοσταθμισμένη αντίδραση, περιλαμβανομένων των συμβόλων φυσικής κατάστασης (aq), (g) κ.λ.π.
- Υπολογίζουμε τον αριθμό moles κάθε είδους στην ισορροπία
- διαιρούμε τον αριθμό των moles δια του όγκου (σε dm^3) για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων ισορροπίας σε mol dm^{-3}
(αν δεν δίνεται τιμή για τον όγκο χρησιμοποιείται μια τιμή V ; Πιθανόν θα απαλειφθεί)
- Από την εξίσωση του πρώτου βήματος, γράφεται μια σχέση για την K_c .
- Αντικαθιστούμε τις τιμές των συγκεντρώσεων και υπολογίζονται οι τιμές της K_c με οποιεσδήποτε μονάδες είναι κατάλληλες



Υπολογισμός Σταθεράς Ισορροπίας

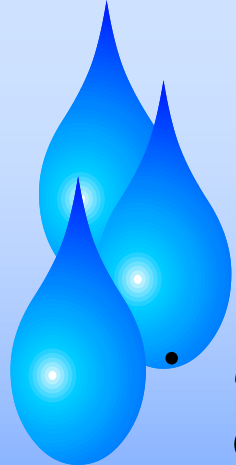
- 0.5M $N_2(g)$ και 0.8M H_2 αντιδρούν μέχρι την αποκατάσταση ισορροπίας. Στην κατάσταση αυτή, η συγκέντρωση του προϊόντος, NH_3 βρέθηκε ίση με 0.15M. Ποιά η τιμή της σταθεράς ισορροπίας στην θερμοκρασία του πειράματος;



•ΛΥΣΗ:



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



Υπολογισμοί

- Μείωση της συγκέντρωσης του N_2 = Αύξηση της συγκέντρωσης της NH_3
 X moles N_2 ανά mol NH_3
 $= 0.15(\text{mol/l})(1 \text{ mol } N_2 / 2 \text{ mol } NH_3)$
 $= 0.075 \text{ mol/l}$

$$[N_2] = 0.5 - 0.075 = 0.425 M$$

$$[H_2] = 0.8 - 0.225 = 0.575 M$$

- Αντικατάσταση των παραπάνω στην έκφραση της σταθεράς ισορροπίας:

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{(0.15M)^2}{(0.425M) \times (0.575M)^3} = 0.278M^{-2}$$

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΜΕ K_c

Παράδειγμα 1

Ένα mole αιθανοϊκού οξέος αντιδρά με ένα mole αιθανόλης στους 298K. Κατά την αποκατάσταση της ισορροπίας βρέθηκε ότι τα $2/3$ του οξέος είχαν αντιδράσει. Να υπολογισθεί η τιμή της σταθεράς K_c .



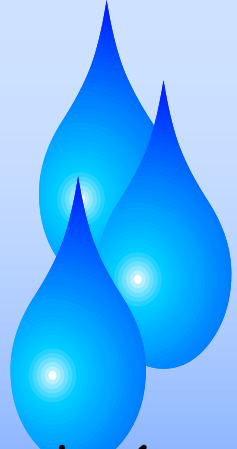
moles (αρχικά)	1	1	0	0
moles (ισορροπία)	$1 - 2/3$	$1 - 2/3$	$2/3$	$2/3$

Αρχικά moles $\text{CH}_3\text{COOH} = 1$ moles που αντέδρασαν = $2/3$ moles CH_3COOH ισορροπία = $1/3$

Για κάθε CH_3COOH που αντιδρά ίσος αρ. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ αντιδρά (moles ισορρ. = $1 - 2/3$)

Παράγεται ίδιος αριθμός $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

Παράγεται ο αυτός αριθμός H_2O



moles (αρχικά)	1	1	0	0
moles (ισορροπία)	$1 - 2/3$	$1 - 2/3$	$2/3$	$2/3$
Συγκ. Ισορροπίας.	$1/3 / V$	$1/3 / V$	$2/3 / V$	$2/3 / V$

$V = \text{Όγκος (dm}^3\text{) του μίγματος ισορροπίας}$

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{2/3 / V \cdot 2/3 / V}{1/3 / V \cdot 1/3 / V} = 4$$

Υπολογισμοί με άερια

Μέθοδος

- Παρόμοια με τους υπολογισμούς στους οποίους έχουμε συγκεντρώσεις
- Επιλογή μεταξύ K_c ή K_p για την σταθερά ισορροπίας
- Όταν χρησιμοποιείται η K_p λαμβάνονται υπόψη μόνο τα αέρια χημικά είδη
- Χρησιμοποιείται η τιμή της μερικής πίεσης οιαδήποτε αερίου στο μίγμα ισορροπίας
- Η πίεση εκφράζεται συνήθως ως Nm^{-2} ή Pa - At
- Όπως και με K_c , οι μονάδες της σταθεράς K_p εξαρτώνται από την στοιχειομετρία της αντίδρασης

ΧΡΗΣΙΜΕΣ ΣΧΕΣΕΙΣ

Ολική Πίεση = Άθροισμα των μερικών πιέσεων

Μερική πίεση = Ολική πίεση \times γραμμομοριακό κλάσμα

Γραμμομοριακό κλάσμα = $\frac{\text{αρ. moles ουσίας}}{\text{αρ. moles όλων των ουσιών σε ένα μίγμα}}$

ΓΡΑΜΜΟΜΟΡΙΑΚΟ ΚΛΑΣΜΑ ΚΑΙ ΜΕΡΙΚΗ ΠΙΕΣΗ

Παράδειγμα

Μίγμα 16g O₂ και 42g N₂ , έχει ολική πίεση 20000 Nm⁻². Ποια η μερική πίεση κάθε συστατικού;

$$\begin{aligned} \text{moles O}_2 &= \text{μάζα/ γραμμομορ. μάζα} &= 16\text{g} / 32\text{g} &= 0.5 \text{ mol} \\ \text{moles N}_2 &= \text{μάζα/ γραμμομορ. μάζα} &= 42\text{g} / 28\text{g} &= 1.5 \text{ mol} \\ \text{Ολικά moles} &= 0.5 + 1.5 &= &= 2.0 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\text{Γρ/κο κλάσμα O}_2 = 0.5 / 2 = 0.25$$

$$\text{Γρ/κο κλάσμα N}_2 = 1.5 / 2 = 0.75$$

$$\text{Άθροισμα γρ/κων κλασμάτων} = 0.75 + 0.25 = 1 \text{ (άθροισμα πάντα =1)}$$

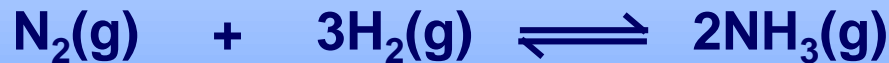
$$\begin{aligned} \text{Μερική πίεση O}_2 &= \text{γρ/κο κλάσμα} \times \text{ολική πίεση} \\ &= 0.25 \times 20000 \text{ Nm}^{-2} &= &= 5000 \text{ Nm}^{-2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Μερική πίεση N}_2 &= \text{γρ/κο κλάσμα} \times \text{ολική πίεση} \\ &= 0.75 \times 20000 \text{ Nm}^{-2} &= &= 15000 \text{ Nm}^{-2} \end{aligned}$$

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΜΕ K_p

Παράδειγμα

Κατά την αντίδραση αζώτου (1 mole) με υδρογόνο (3 moles) σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση $8 \times 10^6 \text{ Pa}$, το μίγμα ισορροπίας βρέθηκε να περιέχει 0.7 moles αμμωνίας. Να υπολογισθεί η τιμή της K_p .



1 3 0

moles (αρχικά)

moles (ισορροπία)

$1 - x$ $3 - 3x$ $2x$ (x moles N_2 αντέδρασαν)

Γρ/κα κλ.
= $4 - 2x$

$(1-x)/(4-2x)$ $(3-3x)/(4-2x)$ $2x/(4-2x)$ (Ολ. moles

Μερικές P
Πίεση = P)

$P \cdot (1-x)/(4-2x)$ $P \cdot (3-3x)/(4-2x)$ $P \cdot 2x/(4-2x)$ (Ολ.

Στην ισορροπία έχουμε 0.7 moles NH_3 , οπότε $2x = 0.7$ και $x = 0.35$
Ολική πίεση (P) = $8 \times 10^6 \text{ Pa}$.

Νόμος ισορροπίας

$$K_p = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{N}_2}) \cdot (P_{\text{H}_2})^3} \quad \text{μονάδες } \text{Pa}^{-2}$$

Αντικατάσταση

$$K_p = 1.73 \times 10^{-14} \text{ Pa}^{-2}$$

Σε μια μελέτη της ισχύος των δεσμών στα αλογόνα 0.5M I_2 θερμαίνεται σε δοχείο 2.5L και έγινε η αντίδραση :



Να υπολογισθούν οι συγκεντρώσεις $[\text{I}_2]$, $[\text{I}]$ στην ισορροπία στους $600\text{ }^\circ\text{K}$. $K_c = 2.94 \times 10^{-10}$

Να υπολογισθούν οι συγκεντρώσεις $[\text{I}_2]$, $[\text{I}]$ στην ισορροπία στους $2000\text{ }^\circ\text{K}$. $K_c = 0.209$

Αρχική συγκέντρωση I_2 : $0.50\text{ mol}/2.5\text{L} = 0.20\text{ M}$

	I_2	\rightleftharpoons	2I
Αρχική	0.20		0
Μεταβολή	-x		+2x
Ισορρ:	0.20-x		2x

$$K_{eq} = \frac{[\text{I}]^2}{[\text{I}_2]} = 2.94 \times 10^{-10}$$
$$= \frac{[2x]^2}{[0.20 - x]} = 2.94 \times 10^{-10}$$

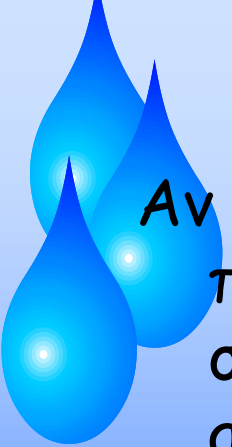
Περισσότερο
από 3
Ταξεις
μεγέθους
διαφορά
Η
προσέγγιση
Μπορεί να
γίνει

Με τόσο μικρή σταθερά ισορροπίας x είναι αμελητέο
Και $0.20 - 0 = 0.20$, $0.20 - x \sim 0.20$

$$\frac{[2x]^2}{0.20} = 2.94 \times 10^{-10}$$

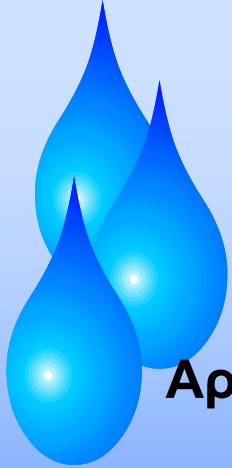
$$x = 3.83 \times 10^{-6}\text{ M}$$

Προσεγγίσεις



Αν η K_{eq} είναι πολύ μικρή η αντίδραση δεν προχωρεί προς τα δεξιά, πράγμα που σημαίνει ότι οι συγκεντρώσεις θα είναι περίπου οι ίδιες με τις αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων $0.20 - x$ είναι περίπου 0.20 .

Αν η διαφορά της K_{eq} και των αρχικών συγκεντρώσεων είναι περίπου 3 τάξεις μεγέθους ή περισσότερες, κάνουμε τις προσεγγίσεις. Διαφορετικά, θα πρέπει να λυθεί η δευτεροβάθμια εξίσωση



Αρχική συγκέντρωση I_2 : $0.50 \text{ mol}/2.5\text{L} = 0.20 \text{ M}$

	I_2	\rightleftharpoons	$2 I$
A	0.20		0
M	-x		+2x
I:	0.20-x		2x

$$K_{eq} = \frac{[I]^2}{[I_2]} = 0.209$$

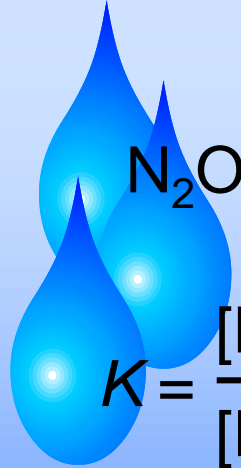
$$= \frac{[2x]^2}{[0.20 - x]} = 0.209$$

συγκρίσιμα...
0.20-x δεν είναι
ΚΟΝΤΑ ΣΤΟ
0.20 εδώ

Εδώ δεν μπορεί να γίνει προσέγγιση και πρέπει να λυθεί η δευτεροβάθμια...

Γραφή εκφράσεων για σταθερές ισορροπίας

- Οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων στην συμπυκνωμένη φάση εκφράζονται σε M . Στην αέρια φάση, οι συγκεντρώσεις εκφράζονται σε M ή σε atm .
- Οι συγκεντρώσεις καθαρών στερεών, καθαρών υγρών και διαλυτών δεν εμφανίζονται στις εκφράσεις των σταθερών ισορροπίας.
- Η σταθερά ισορροπίας είναι αδιάστατη.
- Όταν αναφέρεται μια σταθερά ισορροπίας, θα πρέπει να ορίζεται η ακριβής χημική εξίσωση και η θερμοκρασία.
- Αν μια αντίδραση εκφράζεται ως άθροισμα περισσοτέρων της μιάς επιμέρους αντιδράσεων, η σταθερά ισορροπίας της συνολικής αντίδρασης δίνεται από το γινόμενο των σταθερών ισορροπίας των επιμέρους αντιδράσεων.



$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 4.63 \times 10^{-3}$$



$$K' = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{1}{K} = 216$$

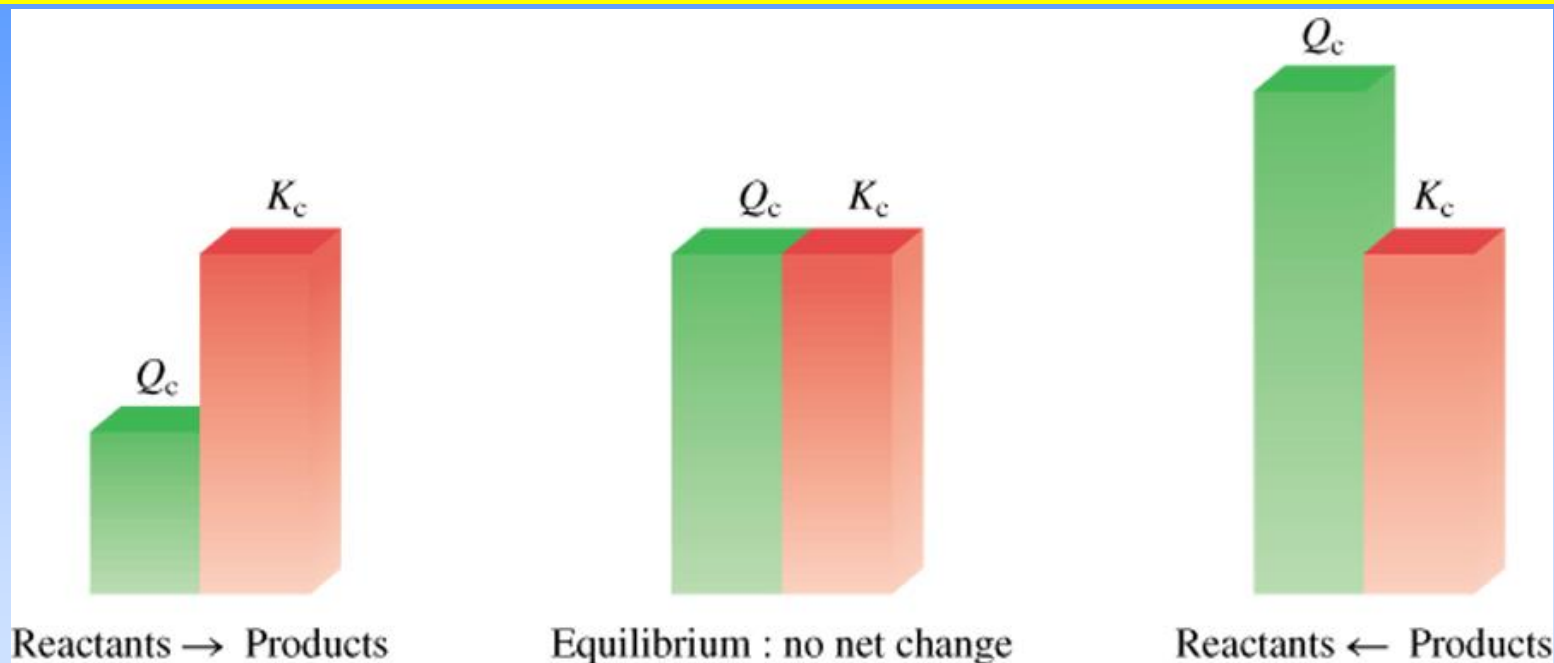


Όταν η εξίσωση για μια αντιστρεπτή αντίδραση γράφεται στην αντίστροφη κατεύθυνση, η σταθερά ισορροπίας γίνεται το αντίστροφο της αρχικής σταθεράς ισορροπίας.

Ο βαθμός της αντίδρασης (*Quotient*, Q_c) υπολογίζεται με αντικατάσταση των αρχικών συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και των προϊόντων στην έκφραση για την σταθερά ισορροπίας (K_c).

ΑΝ

- $Q_c > K_c$ το σύστημα προχωρεί προς τα αριστερά για να φτάσει την ισορροπία
- $Q_c = K_c$ Το σύστημα είναι σε ισορροπία
- $Q_c < K_c$ το σύστημα προχωρεί προς ισορροπία εξ αριστερών προς τα δεξιά





Χημική Ισορροπία

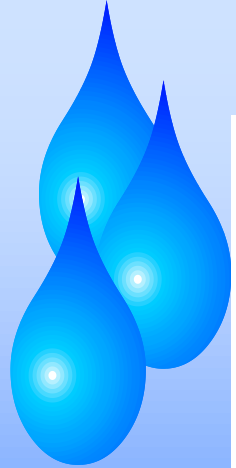
Αρχή του Le Chatelier

Κατά την εφαρμογή διαταραχής σε ένα σύστημα το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία η θέση της ισορροπίας θα μεταβληθεί κατά τρόπο τέτοιο ώστε να αναιρεθεί το αίτιο



Παράδειγμα

Προσθήκη A ή B ή αφαίρεση C, D θα οδηγήσει την ισορροπία προς τα δεξιά



Σταθερές Ισορροπίας

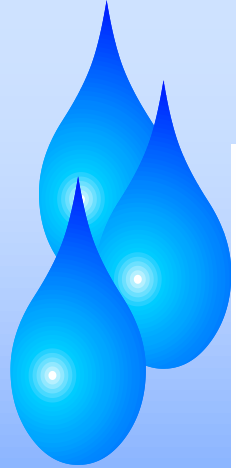
K_{eq}

Η τιμή της σταθεράς
παραμένει ανεξαρτήτως των
συνθηκών

Εξαρτάται από τη θερμοκρασία

Ισχύει για αραιά μόνο διαλύματα

Μεταβάλεται για διάφορες τιμές συγκέντρωσης
ηλεκτρολύτη



Θερμοδυναμική σταθερά
ισορροπίας

$$K_{eq}^0 = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad a = \text{ενεργότητα}$$

Αναλυτική
σταθερά

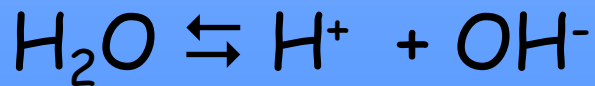
$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$



Η πιο βασική ισορροπία σε ένα υδατικό σύστημα



ή



$$K^0 = \frac{\{H^+\}\{OH^-\}}{\{H_2O\}}$$

Ενεργότητες-Θερμοδυναμική σταθερά

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

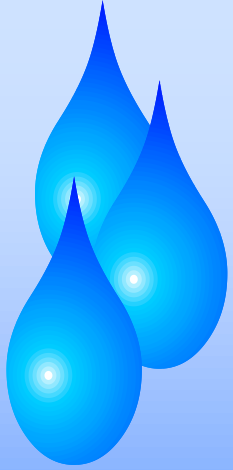
Αναλυτικές συγκεντρώσεις
Αναλυτική σταθερά
Ιοντικό γινόμενο του νερού



Ενεργότητες και συγκεντρώσεις

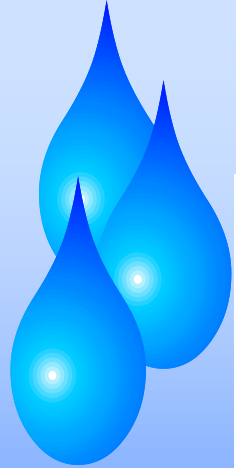
- Η ενεργότητα ενός συστατικού είναι διαφορετική από την (αναλυτική) συγκέντρωση.
- Ονομάζεται και δραστική (*effective*) συγκέντρωση.
- Λαμβάνονται υπόψιν αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαλελυμένης ουσίας και διαλύτη, άλλων ειδών κ.τ.λ=η απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά
- Για πολύ αραιά διαλύματα μόνο (<1mM) οι συγκεντρώσεις είναι πρακτικά ίσες με τις ενεργότητες

$$a_i = \gamma_i c_i$$



Ιοντική ισχύς ηλεκτρολυτικού διαλύματος

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$



Να υπολογισθεί η ιοντική ισχύς διαλυμάτων:

0.1M KCl και 0.1M Na₂SO₄

KCl

$$\begin{aligned}\mu &= 0.5 ([K^+] \times 1^2 + [Cl^-] \times 1^2) \\ &= 0.5 (0.1 + 0.1) = 0.1\end{aligned}$$

Na₂SO₄

$$\begin{aligned}\mu &= 0.5 ([Na^+] \times 1^2 + [SO_4^{2-}] \times 2^2) \\ &= 0.5 (0.2 + 0.1 \times 4) = 0.3\end{aligned}$$



Όπως έχει προαναφερθεί η ιοντική ισχύς ενός διαλύματος

Είναι: $I = 1/2 \sum c_i z_i^2$

Παρατηρούμε ότι στην παραπάνω σχέση με τη βοήθεια της οποίας υπολογίζεται η ιοντική ισχύς, I ενός διαλύματος υπεισέρχονται μόνο τα φορτισμένα χημικά είδη (ιόντα).

Παράδειγμα Υπολογισμού Ιοντικής Ισχύος Διαλύματος

Δείγμα νερού αναλύθηκε εργαστηριακά και έχει την παρακάτω σύσταση:

$$\text{pH} = 7,3$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 7 \times 10^{-3}$$

$$[\text{Cl}^-] = 7 \times 10^{-3}$$


$$[\text{SO}_4^{2-}] = 1 \times 10^{-2}$$

$$[\text{Fe}^{+3}] = 3 \times 10^{-6}$$

$$[\text{Ca}^{++}] = 1 \times 10^{-3}$$

$$[\text{Mg}^{+2}] = 1 \times 10^{-3}$$

$$[\text{Na}^+] = 3 \times 10^{-2}$$



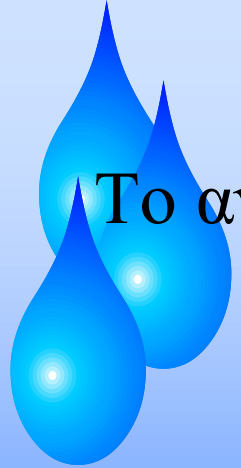
Πριν υπολογίσουμε το I πρέπει πρώτα να ελέγξουμε ότι η χημική ανάλυση μας έχει δώσει όλα τα κύρια ανιόντα και κατιόντα. Αυτό γίνεται με τη χρήση του ισοζυγίου φορτίου για το διάλυμα. Κατ' αρχάς βρίσκουμε τις συγκεντρώσεις των H^+ και OH^- :

$$[H^+] = 10^{-7,3} = 5 \times 10^{-8} \text{ και } [OH^-] = 10^{-6,7} = 2 \times 10^{-7}$$

Το άθροισμα των κατιόντων ως προς το φορτίο τους είναι:

$$[H^+] + 3[Fe^{+3}] + 2[Ca^{+2}] + 2[Mg^{+2}] + [Na^+] =$$

$$5 \times 10^{-8} + 3 \times 3 \times 10^{-6} + 2 \times 10^{-3} + 2 \times 10^{-3} + 3 \times 10^{-2} = 3,40 \times 10^{-2}$$




Το αντίστοιχο άθροισμα των φορτίων των ανιόντων είναι:

$$[\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{Cl}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] =$$

$$2 \times 10^{-7} + 7 \times 10^{-3} + 7 \times 10^{-3} + 2 \times 10^{-2} = 3,40 \times 10^{-2}$$

Από τα παραπάνω βλέπουμε ότι σύμφωνα με τα δεδομένα της χημικής ανάλυσης το φορτίο των κατιόντων είναι ίσο με το φορτίο των ανιόντων. Έτσι μπορούμε να υπολογίσουμε την **Ιοντική Ισχύ**, I , του διαλύματος.


$$I = 1/2 \times \{ [H^+](+1)^2 + [Fe^{+3}] (+3)^2 + [Ca^{+2}](+2)^2 + \\ + [Mg^{+2}](+2)^2 + [Na^+](+1)^2 + [OH^-] (-1)^2 + \\ + [HCO_3^-](-1)^2 + [Cl^-](-1)^2 + [SO_4^{=}](-2)^2 \} =$$

$$= 1/2 \times \{ 5 \times 10^{-8} + 9 \times 3 \times 10^{-6} + 4 \times 10^{-3} + 4 \times 10^{-3} + 3 \times 10^{-2} \\ + 2 \times 10^{-7} + 7 \times 10^{-3} + 7 \times 10^{-3} + 4 \times 10^{-2} \} = 1/2 \times 0,092$$

$$= 0,046 \text{ M}$$

Molality

	<u>Seawater (SW)</u>	<u>Lake Water (LW)</u>
Na ⁺	0.49	0.2 x 10 ⁻³
Mg ²⁺	0.053	0.14 x 10 ⁻³
Ca ²⁺	0.010	0.22 x 10 ⁻³
K ⁺	0.010	0.03 x 10 ⁻³
Cl ⁻	0.57	0.09 x 10 ⁻³
SO ₄ ²⁻	0.028	0.102 x 10 ⁻³
HCO ₃ ⁻	0.002	0.816 x 10 ⁻³

$$I_{SW} = 1/2 (m_{Na} \times 1^2 + m_{Mg} \times 2^2 + m_{Ca} \times 2^2 + m_{K} \times 1^2 + m_{Cl} \times 1^2 + m_{SO_4} \times 2^2 + m_{HCO_3} \times 1^2)$$
$$= 0.72 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$I_{LW} = 0.0015 = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$$

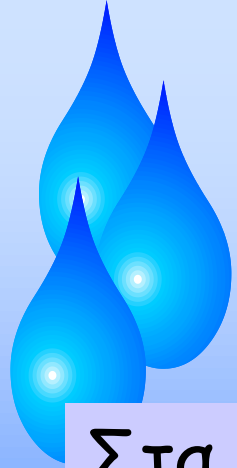
Με βάση τα παραπάνω παρατηρούμε ότι τα χημικά είδη ψηλού φορτίου συνεισφέρουν περισσότερο στην ιοντική ισχύ του διαλύματος από τα αντίστοιχα χαμηλού φορτίου.

Θετικά και αρνητικά φορτισμένα είδη συνεισφέρουν το ίδιο αφού το φορτίο υψώνεται στο τετράγωνο.

Η **ιοντική ισχύς** διαλυμάτων μας παρέχει ένα τρόπο Ταξινόμησης των διαλυμάτων που βασίζεται στο γεγονός ότι μπορούμε να καθορίσουμε με ακρίβεια την ποσότητα ενός χημικού είδους που εισάγεται και διαλύεται πλήρως στο διάλυμα.

Εχουμε ήδη αναφέρει ότι ο λόγος της ενεργότητας προς τη συγκέντρωση ονομάζεται **συντελεστής ενεργότητας**:

$$\text{Συντελεστής Ενεργότητας} = \frac{\text{Ενεργότητα}}{\text{Συγκέντρωση}}$$



$$\gamma = \frac{A}{C} = \frac{\{X\}}{[X]}$$

Στα αραιά διαλύματα έχουμε: $\gamma = f(I, Z)$

Στα πυκνά διαλύματα έχουμε: $\gamma = \varphi(\text{φύση ιόντων})$

Ετσι, στα αραιά διαλύματα όπου $I < 0,1M$ μπορούμε να υπολογίσουμε τα γ θεωρητικά. Το ίδιο δεν ισχύει για τα πυκνά διαλύματα όπου τα γ πρέπει να καθοριστούν πειραματικά. Η σχέση μεταξύ ιοντικής ισχύος και συντελεστών ενεργότητας δίνεται με βάση ορισμένες θεωρίες.



Μετατροπή θεωρητικώς υπολογισμένων συντελεστών ενεργότητας σε ελέγξιμη μορφή

$$f_{\pm} = (f_{M^+} f_{A^-})^{1/2}$$

Γενικώτερα, για ηλεκτρολύτες, οι οποίοο διίστανται σε $\nu_+ z_+$, $\nu_- z_-$ ιόντα:

$$f_{\pm} = (f_+^{\nu_+} f_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

$$\nu = \nu_+ + \nu_-$$

$$\ln f_{\pm} = \frac{1}{\nu} (\nu_+ \ln f_+ + \nu_- \ln f_-)$$

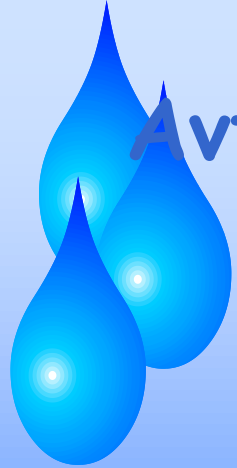
Εισάγοντας τις εκφράσεις για τους f_+ , f_- που υπολογίσθηκαν από το μοντέλο Debye - Hückel:

$$\ln f_{\pm} = -\frac{1}{\nu} \left[\frac{N_A e_0^2}{2\epsilon RT} \kappa (\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2) \right]$$

Λόγω της ηλεκτρικής ουδετερότητας των διαλυμάτων $\nu_+ z_+ = \nu_- z_-$

$$\begin{aligned} \nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2 &= \nu_- z_- z_+ + \nu_+ z_+ z_- \\ &= z_+ z_- (\nu_+ + \nu_-) \\ &= z_+ z_- \nu \end{aligned}$$

$$\ln f_{\pm} = -\frac{N_A (z_+ z_-) e_0^2}{2\epsilon RT} \kappa$$

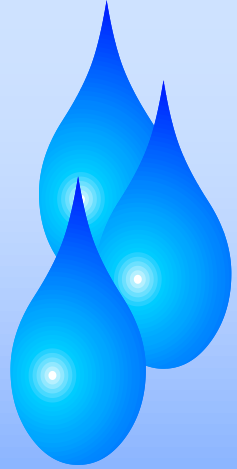


Αντικαθιστώντας δε τα:

$$\kappa = \left(\frac{4\pi}{\epsilon k T} \sum n_i^0 z_i^2 e_0^2 \right)^{1/2}$$

$$n_i^0 = \frac{c_i N_A}{1000}$$

Όπου c_i η συγκέντρωση σε moles / l



$$\log f_{\pm} = -A(z_{+}z_{-})I^{1/2}$$

Και για ηλεκτρολύτες 1:1

$$\log f_{\pm} = -Ac^{1/2}$$