



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ II

Ενότητα 7: Χημική ισορροπία σε αντιδράσεις
αερίων σε ισορροπία με στερεά/υγρά

Σογομών Μπογοσιάν

Πολυτεχνική Σχολή

Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Σκοποί ενότητας

- Σκοπός της ενότητας αυτής είναι η παρουσίαση της γενικής συνθήκης της χημικής ισορροπίας. Αρχικά η ανάλυση θα αφορά αντιδράσεις αερίων και στη συνέχεια θα γίνει επέκταση σε ετερογενείς αντιδράσεις.



Περιεχόμενα ενότητας

- Το χημικό δυναμικό ουσιών σε συμπυκνωμένη μορφή
- Ανάλυση χημικής ισορροπίας σε αντιδράσεις αερίων σε ισορροπία με στερεά/υγρά μη αναμίξιμα
- Η μερική σταθερά ισορροπίας
- Περίπτωση μελέτης: Η φρύξη του γαληνίτη



Ενδεικτική βιβλιογραφία

Χημική Θερμοδυναμική

Σ. Μπογοσιάν

Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2008.



7

Χημική ισορροπία σε αντιδράσεις
αερίων σε ισορροπία με
στερεά/υγρά

Χημική ισορροπία σε ετερογενείς αντιδράσεις - 1

Για τη χημική αντίδραση: $0 = \sum_i^N \nu_i M_i$
 έχουμε τη γενική συνθήκη ισορροπίας:

$$0 = \sum_i^N \nu_i \mu_i$$

Αναφέρεται σε όλα τα συστατικά (s, l, g)

έστω τώρα ότι τα συστατικά $1, \dots, n$ είναι αέρια και τα $n+1, \dots, N$ είναι στερεά ή υγρά

$$\underbrace{\sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i}_{\text{αέρια}} + \sum_{i=n+1}^N \nu_i \mu_i = 0$$

$$RT \sum_{i=1}^n \ln p_i^{\nu_i} + \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i^0 + \sum_{i=n+1}^N \nu_i \mu_i = 0$$

Ορίζουμε τη μερική σταθερά ισορροπίας: $K'_p \equiv \prod_{i=1}^n p_i^{\nu_i}$

$$-RT \ln K'_p = \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i^0 + \sum_{i=n+1}^N \nu_i \mu_i$$

Χημική ισορροπία σε ετερογενείς αντιδράσεις - 2

$$-RT \ln K'_p = \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i^0 + \sum_{i=n+1}^N \nu_i \mu_i$$

Πιέσεις μόνο των αερίων

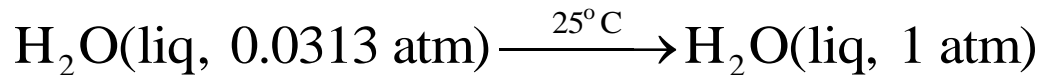
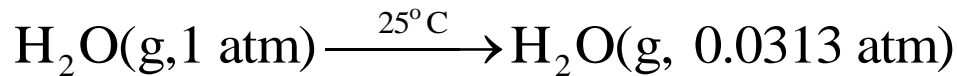
Πρότυπα χημικά δυναμικά των αερίων σε θερμοκρασία T

Χημικά δυναμικά στερεών/υγρών στις p, T του συστήματος

$$\mu_i \approx \mu_i^0 \quad i = n+1, \dots, N$$

Παράδειγμα

Να υπολογιστεί η ΔG για τις ακόλουθες διεργασίες:



Λύση: $T = \text{σταθερή}$. Θα χρησιμοποιήσουμε την $(\partial\mu/\partial p)_T = \nu$

Για την πρώτη: $(\partial\mu/\partial p)_T = \nu \rightarrow \Delta G = \int_1^{0.0313} \nu dp = RT \ln 0.0313 = -2053 \text{ cal mol}^{-1}$

δεχτήκαμε ιδανική συμπεριφορά

Για τη δεύτερη: θα δούμε ότι το ΔG είναι σχεδόν αμελητέο

$$\Delta G = \int_{0,0313}^1 v dp = 18(1 - 0.0313) = 17 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} = 0.43 \text{ cal mol}^{-1}$$

γραμμομοριακός όγκος νερού
 $\neq f(p)$

Σχόλιο: μεταβολές της τάξης λίγων atm θα προκαλούν αμελητέα μεταβολή στη ΔG

$$-RT \ln K'_p = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^0 \equiv \Delta G_T^0 = \sum_{i=1}^N \nu_i (\Delta_f G_T^0)_i$$

Πιέσεις *μόνο*
των αερίων

Πρότυπα χημικά
δυναμικά *όλων* των συστατικών
σε θερμοκρασία T και $p=1 \text{ atm}$

$$K'_p = f(T)$$

$$\frac{d \ln K'_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Άσκηση

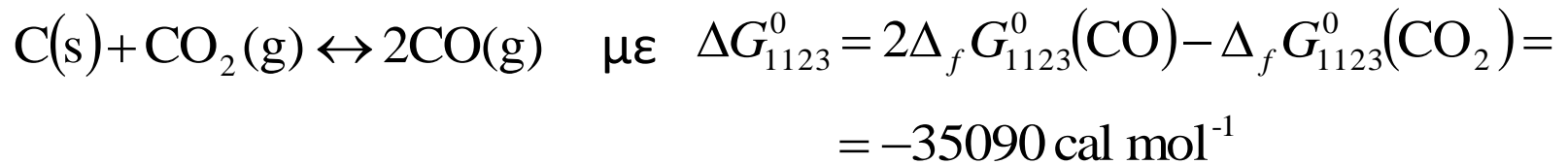
Υπολογίστε τη σύσταση του αερίου μείγματος CO_2 και CO που σχηματίζεται όταν αέριο CO_2 περνά πάνω από γραφίτη στους 850°C . Η ολική πίεση των αερίων είναι 10 atm . Δεδομένα:

$$\Delta_f G_{1123}^0(\text{CO}_2) = -74730 \text{ cal mol}^{-1} \quad \Delta_f G_{1123}^0(\text{CO}) = -54910 \text{ cal mol}^{-1}$$

Λύση: μας δίνεται ότι



Η αντίδραση που εξετάζουμε είναι:



άρα $\Delta G_{1123}^0 = -RT \ln K_p \Rightarrow K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G_{1123}^0}{RT}\right) = 6.75 \times 10^6$

$K_y = p^{-\sum \nu_i} K_p$ με $\left. \begin{array}{l} P=10 \text{ atm} \\ \sum \nu_i = 1 \end{array} \right\}$ $\Rightarrow K_y = 6.75 \times 10^5$

μόνο των αερίων

Θα βρούμε τώρα τη σύσταση:

	CO ₂	CO
αρχικά mol	1	
αντιδρούν	<i>a</i>	
παράγονται		<i>2a</i>
στην ισορροπία	1- <i>a</i>	<i>2a</i>

Σύνολο mol
στην ισορροπία

$$1+a$$

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{1-a}{1+a} \quad y_{\text{CO}} = \frac{2a}{(1+a)}$$

αλλά $K_y = \frac{y_{\text{CO}}^2}{y_{\text{CO}_2}} \Rightarrow K_y = \frac{4a^2}{1-a^2} = 6.75 \times 10^5 \Rightarrow a \approx 1$

άρα η σύσταση θα είναι περίπου 100% CO

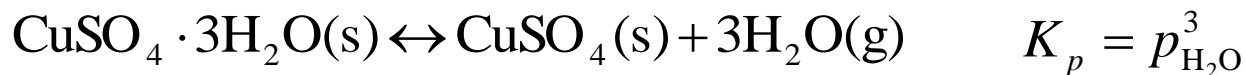
Άσκηση

Για την αντίδραση αφυδάτωσης της γαλαζόπετρας

$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CuSO}_4(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ έχει μετρηθεί ότι $K_p(25^\circ\text{C}) = 10^{-6}$ και $K_p(50^\circ\text{C}) = 10^{-4}$.

α) 0.01 mol άνυδρου CuSO_4 βρίσκονται εντός δοχείου όγκου 2 L και σε θερμοκρασία 25°C . Ποιος είναι ο ελάχιστος αριθμός mol υδρατμών που πρέπει να προστεθούν στο δοχείο, ώστε όλη η ποσότητα CuSO_4 να μετατραπεί σε γαλαζόπετρα; β) Υπολογίστε την ΔH° της αντίδρασης.

Λύση: για να αντιδράσει πλήρως το άνυδρο άλας χρειάζονται τόσα mol υδρατμών όσα καθορίζει η στοιχειομετρία συν μια ποσότητα ακόμα που στις δοσμένες συνθήκες V, T θα αποκαθιστά μια πίεση που θα ικανοποιεί την K_p



στους 25°C $K_p = 10^{-6}$ άρα η πίεση ισορροπίας των υδρατμών είναι:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \sqrt[3]{K_p} = 10^{-2} \text{ atm}$$

στο δοχείο όγκου 2 L τα mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ που χρειάζονται για να δώσουν πίεση 10^{-2} atm είναι

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{(10^{-2} \text{ atm}) \times (2 \text{ L})}{\left(0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) \times (298 \text{ K})} = 0.00082 \text{ mol H}_2\text{O}$$

Άρα ο συνολικός αριθμός mol που χρειάζονται είναι:

$$\underbrace{(3 \times 0.01) + 0.00082}_{\text{στοιχειομετρική απαίτηση}} = 0.03082 \text{ mol}$$

στοιχειομετρική
απαίτηση

β)

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \rightarrow$$

$$d \ln K_p = \left(-\frac{\Delta H^0}{R} \right) d\left(\frac{1}{T}\right) \Rightarrow \ln \frac{K_{p,323}}{K_{p,298}} = \left(-\frac{\Delta H^0}{R} \right) \left(\frac{1}{323} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\Rightarrow 4.6 = \left(-\frac{\Delta H^0}{1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \right) \times \left(-2.597 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \right) \Rightarrow \Delta H^0 = 35195 \text{ cal mol}^{-1}$$

Άσκηση

Η πίεση των ατμών που προκύπτουν από τα αέρια που παράγονται από τη διάσπαση του στερεού NH_4Cl στους 427°C είναι 608 kPa αλλά στους 459°C ανεβαίνει στα 1115 kPa . Υπολογίστε (α) τη σταθερά της χημικής ισορροπίας της αντίδρασης διάσπασης, (β) την πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs, ΔG_T^0 , (γ) την πρότυπη ενθαλπία, ΔH_T^0 και (δ) την πρότυπη εντροπία, ΔS_T^0 , όλες στους 427°C .

Λύση: Η αντίδραση που συμβαίνει είναι:



Η πίεση των ατμών που παράγονται είναι:

$$p = p(\text{NH}_3) + p(\text{HCl}) \quad \text{με} \quad p(\text{NH}_3) = p(\text{HCl}) = \frac{1}{2} p$$

$$\alpha) K_p = \frac{p(\text{NH}_3)}{p^0} \times \frac{p(\text{HCl})}{p^0} = \frac{1}{4} \left(\frac{p}{p^0} \right)^2$$

$$\rightarrow \text{ΣΤΟΥΣ } 427^\circ\text{C (700 K): } K_p = \frac{1}{4} \left(\frac{608 \text{ kPa}}{101.3 \text{ kPa}} \right)^2 = 9.01$$

$$\rightarrow \text{ΣΤΟΥΣ } 459^\circ\text{C (732 K): } K_p = \frac{1}{4} \left(\frac{1115 \text{ kPa}}{101.3 \text{ kPa}} \right)^2 = 30.29$$

$$\beta) \Delta G^0 = -RT \ln K_p = -(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (700 \text{ K}) \times \ln 9.01 = -12.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\gamma) \Delta H^0 = \frac{R \ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times \ln \frac{30.29}{9.01}}{\left(\frac{1}{700} - \frac{1}{732} \right)} = 161.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\delta) \Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} = \frac{161.4 \text{ kJ mol}^{-1} - (-12.8 \text{ kJ mol}^{-1})}{700 \text{ K}} = 0.249 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Άσκηση

Τα παρακάτω δεδομένα δείχνουν τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της K_p για τη χημική αντίδραση: $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$. Να υπολογίσετε την ενθαλπία της αντίδρασης διάσπασης του ανθρακικού αργύρου.

T/K	350	400	450	500
K_p	3.98×10^{-4}	1.41×10^{-2}	1.86×10^{-1}	1.48

Λύση: Η ενθαλπία υπολογίζεται κατασκευάζοντας ένα διάγραμμα του $\ln K_p$ ως προς $1/T$. Η κλίση αυτού του διαγράμματος είναι ίση με: $\rightarrow -\frac{\Delta H}{R}$

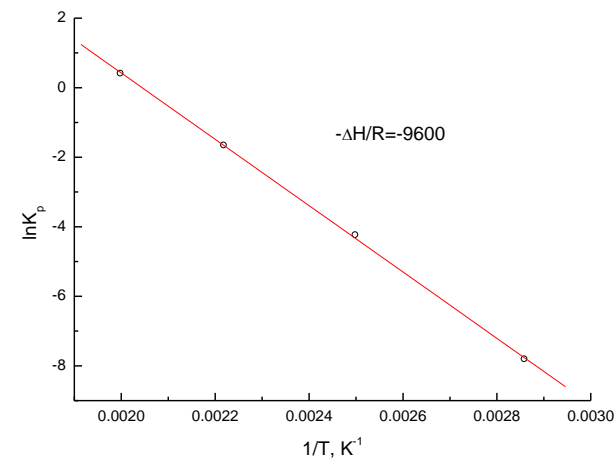
T/K	350	400	450	500
$1/T, K^{-1}$	2.86×10^{-3}	2.50×10^{-3}	2.22×10^{-3}	2×10^{-3}
$\ln K_p$	-7.83	-4.26	-1.68	0.39

Η γραφική παράσταση δίνει ευθεία με κλίση

$$-\frac{\Delta H}{R} = -9600 \text{ K}$$

$$\Delta H = (-9600 \text{ K}) \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) =$$

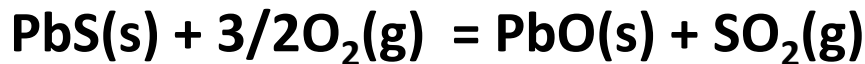
$$= 79.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Περίπτωση μελέτης: Η φρύξη του γαληνίτη

Η ανάλυση που ακολουθεί αφορά στον υπολογισμό της σταθεράς χημικής ισορροπίας για τη διεργασία της φρύξης του γαληνίτη (θειούχος μόλυβδος, PbS)

Η εξεταζόμενη αντίδραση είναι:



και στόχος μας είναι να υπολογίσουμε τη σταθερά χημικής ισορροπίας στους 800 K. Έχουμε διαθέσιμα τα ακόλουθα δεδομένα θερμοχωρητικοτήτων και θερμοδυναμικών συναρτήσεων σχηματισμού:

Θερμοχωρητικότητες:

O₂:

SO₂: $c_p = 11.895 + 1.089 \times 10^{-3}T - 2.642 \times 10^{-5}T^2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Για τα στερεά PbS και PbO μας δίνεται ότι οι θερμοχωρητικότητές τους είναι ίσες.

Θερμοδυναμικές συναρτήσεις σχηματισμού

	$\Delta_f G_{298}^0 / \text{cal mol}^{-1}$	$\Delta_f H_{291}^0 / \text{cal mol}^{-1}$
SO ₂ (g)	-69660	-70920
PbO(s)	-44900	-52060
PbS(s)	-18000	-22300

Υποθέτοντας ιδανική συμπεριφορά για την αέρια φάση στην ετερογενή αυτή χημική αντίδραση, γράφουμε την μερική σταθερά χημικής ισορροπίας:

$$K'_p = \frac{P_{SO_2}}{P_{O_2}^{1.5}}$$

η τιμή της θα δίνεται από την:

$$-RT \ln K'_p = \sum \nu_i \mu_i^0 = \mu_{PbO}^0 + \mu_{SO_2}^0 - \mu_{PbS}^0 - 3/2 \mu_{O_2}^0 \equiv \Delta G_T^0 = \sum \nu_i (\Delta_f G_T^0)_i$$

Με αντικατάσταση των τιμών του πίνακα δεδομένων για T= 298 K, βρίσκουμε

$$-R \ln K'_p = \frac{-96560 \text{ cal mol}^{-1}}{298 \text{ K}} = -324$$

Στο σημείο αυτό, προκειμένου να πάρουμε μια σχέση που δίνει τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της ενθαλπίας με χρήση δεδομένων θερμοχωρητικότητας κάνουμε δύο παρατηρήσεις:

α) παρατηρούμε κατ' αρχήν ότι οι θερμοχωρητικότητες των στερεών (αντιδρώντος $\text{PbS}(s)$ και προϊόντος $\text{PbO}(s)$) αλληλοαναιρούνται μέσα στο αλγεβρικό άθροισμα ως ίσες μεταξύ τους και

β) το γεγονός ότι ο τελευταίος όρος στην εξίσωση που δίνει το C_p του SO_2 συναρτήσει της T είναι μας οδηγεί σε μια ελαφρά παραλλαγμένη σχέση:

$$\begin{aligned}\Delta H - \Delta H_0 &= T(11.895 - \frac{3}{2} \times 6.148) + \frac{1}{2} T^2 \times 10^{-3} (1.089 - \frac{3}{2} \times 3.102) + \\ &+ \frac{3}{2} \times \frac{1}{3} T^3 \times 9.23 \times 10^{-7} + 2.642 \times 10^5 T^{-1} = \\ &= 2.673T - 1.782 \times 10^{-3} T^2 + 4.61 \times 10^{-7} T^3 + 2.642 \times 10^5 T^{-1}\end{aligned}$$

Αντικαθιστώντας τα δεδομένα των ενθαλπιών σχηματισμού από τον πίνακα δεδομένων βρίσκουμε με εφαρμογή του Νόμου του Hess στους $T = 291 \text{ K}$: $\Delta H = -100680 \text{ cal mol}^{-1}$.

Με αντικατάσταση στην τελευταία σχέση βρίσκουμε: $\Delta H_0 = -102230 \text{ cal mol}^{-1}$.

Έτσι, η εξίσωση του Van't Hoff, Εξ. (246) δίνει:

$$\frac{Rd \ln K'_p}{dT} = \frac{\Delta H}{T^2} = \frac{-102230}{T^2} + \frac{2.673}{T} - 1.782 \times 10^{-3} + 4.61 \times 10^{-7} T + 2.642 \times 10^5 T^{-3}$$

Την εξίσωση αυτή μπορούμε τώρα να ολοκληρώσουμε από $T_{\alpha\rho\chi}=298.15$ K σε $T_{\tau\epsilon\lambda}=800$ K, χρησιμοποιώντας το αποτέλεσμα του υπολογισμού μας, σύμφωνα με τον οποίο σε $T=298.15$ K έχουμε:

$$R \ln K'_p = 324 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Το αποτέλεσμα, μετά από την ολοκλήρωση είναι $K'_p = 10^{24}$ στους 800 K.

Τέλος Ενότητας

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Πατρών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.



Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών. Καθηγητής, Σογομών Μπογοσιάν.
«Θερμοδυναμική II». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2181/>



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.