

- 3<sup>η</sup> Διάλεξη: Πέμπτη 14.03.2024, 10.30-11.00
- 4<sup>η</sup> Διάλεξη: Παρασκευή 15.03.2024, 11.15-12.00
- 5<sup>η</sup> Διάλεξη: Πέμπτη 21.03.2024, 09.15-11.00
- 6<sup>η</sup> Διάλεξη: Παρασκευή 22.03.2024, 11.15-12.00
- 7<sup>η</sup> Διάλεξη: Τρίτη 26.03.2024, 17.15-19.00
- 8<sup>η</sup> Διάλεξη: Πέμπτη 28.03.2024, 09.15-11.00
- 9<sup>η</sup> Διάλεξη: Παρασκευή 29.03.2024, 11.15-12.00
- 10<sup>η</sup> Διάλεξη: Δευτέρα 01.04.2024, 09.15-11.00

## Ισορροπία Χημικών Αντιδράσεων **ΜΕΡΟΣ Α**

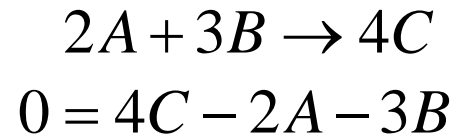
### ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΑ ΜΕΛΕΤΗΣ

- Ορισμός της **στοιχειομετρίας** μιας αντίδρασης
- Κατανόηση της Γενικής Συνθήκης Ισορροπίας χημικής αντίδρασης
- Ορισμός μορφών σταθεράς χημικής ισορροπίας ( $K_p$ ,  $K_y$ ) για αντιδράσεις αερίων
- **Η σχέση ανάμεσα στην  $K_p$  και την πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs**
- Η εξάρτηση της σταθεράς χημικής ισορροπίας από τη θερμοκρασία
- Εξώθερμες και ενδόθερμες αντιδράσεις
- Αρχή της προσθετικότητας των θερμοδυναμικών συναρτήσεων των χημικών αντιδράσεων
- Η επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας στην τελική σύσταση ισορροπίας για μια χημική αντίδραση μεταξύ αερίων

## Στοιχειομετρία και Χημική Ισορροπία

### Στοιχειομετρικός συντελεστής

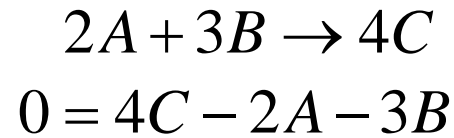
Μια γενική χημική αντίδραση:  
μπορεί να γραφεί



# Στοιχειομετρία και Χημική Ισορροπία

## Στοιχειομετρικός συντελεστής

Μια γενική χημική αντίδραση:  
μπορεί να γραφεί



και γενικά:

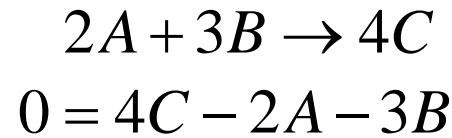
$$0 = \nu_a M_a + \nu_b M_b + \nu_c M_c$$

Στοιχειομετρικός συντελεστής:  
θετικός για «προϊόντα»  
αρνητικός για «αντιδρώντα»

# Στοιχειομετρία και Χημική Ισορροπία

## Στοιχειομετρικός συντελεστής

Μια γενική χημική αντίδραση:  
μπορεί να γραφεί



και γενικά:

$$0 = \nu_a M_a + \nu_b M_b + \nu_c M_c$$

Στοιχειομετρικός συντελεστής:  
θετικός για «προϊόντα»  
αρνητικός για «αντιδρώντα»

$$0 = \sum \nu_i M_i$$

Γενική αναπαρά-  
σταση αντίδρασης

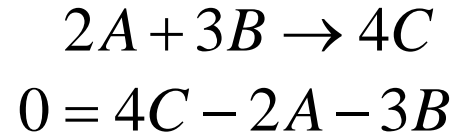
Έτσι η στοιχειομετρία  
εκφράζεται ως

$$\frac{\Delta n_a}{\nu_a} = \frac{\Delta n_b}{\nu_b} = \dots = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \xi$$

# Στοιχειομετρία και Χημική Ισορροπία

## Στοιχειομετρικός συντελεστής

Μια γενική χημική αντίδραση:  
μπορεί να γραφεί



και γενικά:

$$0 = \nu_a M_a + \nu_b M_b + \nu_c M_c$$

Στοιχειομετρικός συντελεστής:  
θετικός για «προϊόντα»  
αρνητικός για «αντιδρώντα»

$$0 = \sum \nu_i M_i$$

Γενική αναπαρά-  
σταση αντίδρασης

Έτσι η στοιχειομετρία  
εκφράζεται ως

$$\frac{\Delta n_a}{\nu_a} = \frac{\Delta n_b}{\nu_b} = \dots = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \xi$$

Μεταβολή του αριθμού  
των moles συστατικού A στη διάρκεια  
μιας ορισμένης περιόδου

Πρόδος της  
αντίδρασης

$$\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i}$$

Αρχικός αριθμός  
moles του i

Παράδειγμα: Έστω η αντίδραση  $2A + 3B = 4C$

Αρχικά, είναι παρόντα  $2 \text{ mol } A$ ,  $4 \text{ mol } B$  &  $1 \text{ mol } C$

Μετά από  $t = t$ , έχει καταναλωθεί  $1 \text{ mol } A$

Υπολογίστε το  $\xi$ .

Παράδειγμα: Έστω η αντίδραση  $2A + 3B = 4C$

Αρχικά, είναι παρόντα 2 mol A, 4 mol B & 1 mol C

Μετά από  $t=t$ , έχει καταναλωθεί 1 mol A

Υπολογίστε το  $\xi$ .

Λύση:

	<u>2A</u>	+	<u>3B</u>	=	<u>4C</u>
Αρχικά moles	2		4		1
Αντιδρούν	1		1.5		
Παράγονται					2
Στην $t=t$	1		2.5		3

$$\xi = \frac{\Delta n_a}{\nu_a} = \frac{-1}{-2} = 0.5, \quad \xi = \frac{\Delta n_b}{\nu_b} = \frac{-1.5}{-3} = 0.5, \quad \xi = \frac{\Delta n_c}{\nu_c} = \frac{2}{4} = 0.5$$

$\forall t$ , μπορούμε να υπολογίσουμε την  $\xi$ !

# Γενική Συνθήκη Ισορροπίας

στοιχ. συντελεστής

Έστω η χημική αντίδραση

$$0 = \sum \nu_i M_i$$

για την οποία οι μεταβολές στους αριθμούς moles των συστατικών  $M_i$  συνδέονται μέσω της στοιχειομετρίας:

$$\frac{dn_a}{\nu_a} = \frac{dn_b}{\nu_b} = \dots = \frac{dn_i}{\nu_i} = d\xi$$

Στοιχειομετρικοί συντελεστές



# Γενική Συνθήκη Ισορροπίας

Έστω η χημική αντίδραση  $0 = \sum v_i M_i$  για την οποία οι μεταβολές στους αριθμούς moles των συστατικών  $M_i$  συνδέονται μέσω της στοιχειομετρίας:

$$\frac{dn_a}{v_a} = \frac{dn_b}{v_b} = \dots = \frac{dn_i}{v_i} = d\xi \Rightarrow dn_i = v_i d\xi$$

Στοιχειομετρικοί συντελεστές

Άρα, η στοιχειώδης μεταβολή στη  $G$  του συστήματος θα είναι:  $dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$

$$\Rightarrow dG = -SdT + Vdp + \mu_a dn_a + \dots + \mu_i dn_i = -SdT + Vdp + (v_a \mu_a + \dots + v_i \mu_i) d\xi$$

και υπό σταθερά  $T, p$  :

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum v_i \mu_i$$

Και η **γενική συνθήκη ισορροπίας** λαμβάνεται ελαχιστοποιώντας τη  $G$  ως προς  $\xi$  (θέτοντας δηλ. τη μερική παράγωγο ίση με μηδέν)

$$\sum v_i \mu_i = 0 \quad (1)$$

$$\sum v_i \mu_i = 0$$

(1)

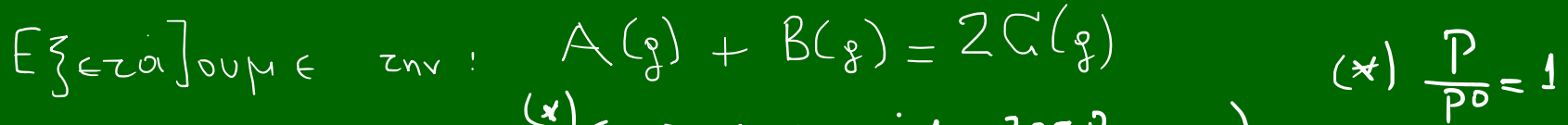
## Γενική Συνθήκη Ισορροπίας

(Γ. Σ.Ι.)

Εφαρμόσιμη για στερεά, υγρά ή αέρια (ιδανικά ή πραγματικά)

- Για την εξαγωγή της δεν έγινε καμία παραδοχή σχετικά με τη φυσική κατάσταση ή την «ιδανικότητα» των συστατικών (αντιδρώντων, προϊόντων)

# ΕΛΑΧΙΣΤΟ ΤΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗΣ GIBBS



$$n_{A,0} = 1$$

$$P = 1^{(*)} \text{ (σ.λ. 1 atm ή 101325 Pa ... )}$$

$$n_{B,0} = 1$$

$$T = T$$

$$\forall t: n_A, n_B, n_C, \quad G = n_A \mu_A + n_B \mu_B + n_C \mu_C \quad (G = \sum n_i \mu_i)$$

Παράδοξη (πραγιστική): Το αέριο μείγμα της αντίδρασης: IDEAL

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln P + RT \ln y_i \quad P_i = P \cdot y_i$$

$$\text{Άρα, } G = \left[ n_A \mu_A^\circ + n_B \mu_B^\circ + n_C \mu_C^\circ + RT (n_A + n_B + n_C) \ln P \right] + RT (n_A \ln y_A + n_B \ln y_B + n_C \ln y_C)$$

$P = 1$

Ανα πάσα στιγμή:

$$n_A = n_B$$

$$n_C = \sum_i n_i - n_A - n_B = 2 - 2n_A$$

$$\Rightarrow n_C = 2(1 - n_A)$$

	A	B	C
Αρχικά	1	1	
Αντιδρούν	x	x	
Παράγονται			2x
Στην ισορροπία	1-x	1-x	2x

$$\sum n_i = 2$$

$$y_A = \frac{1-x}{2}, \quad y_B = \frac{1-x}{2}, \quad y_C = \frac{2x}{2}$$

$$1-x = n_A$$

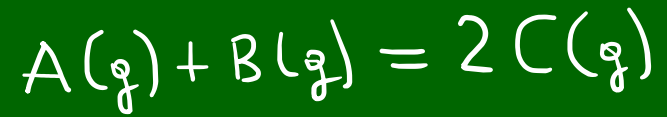
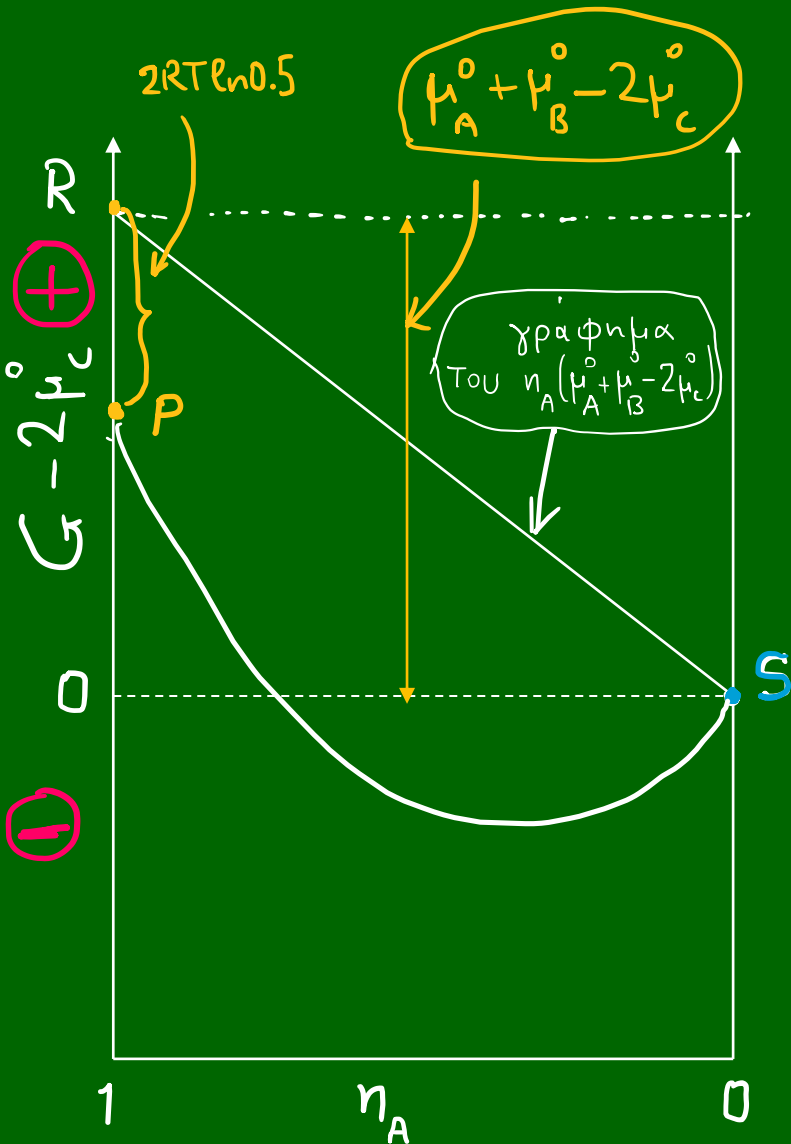
$$\Rightarrow y_A = \frac{n_A}{2}, \quad y_B = \frac{n_A}{2}, \quad y_C = \frac{2(1-n_A)}{2} = 1-n_A$$

(2)

$$\text{Άρα: } G = \left[ n_A (\mu_A^\circ + \mu_B^\circ) + 2(1-n_A) \mu_C^\circ \right] + 2RT \left[ n_A \ln \frac{n_A}{2} + (1-n_A) \ln (1-n_A) \right]$$

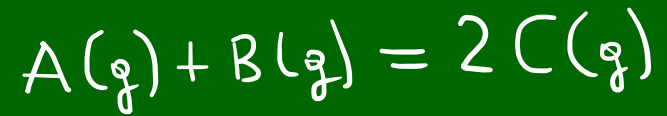
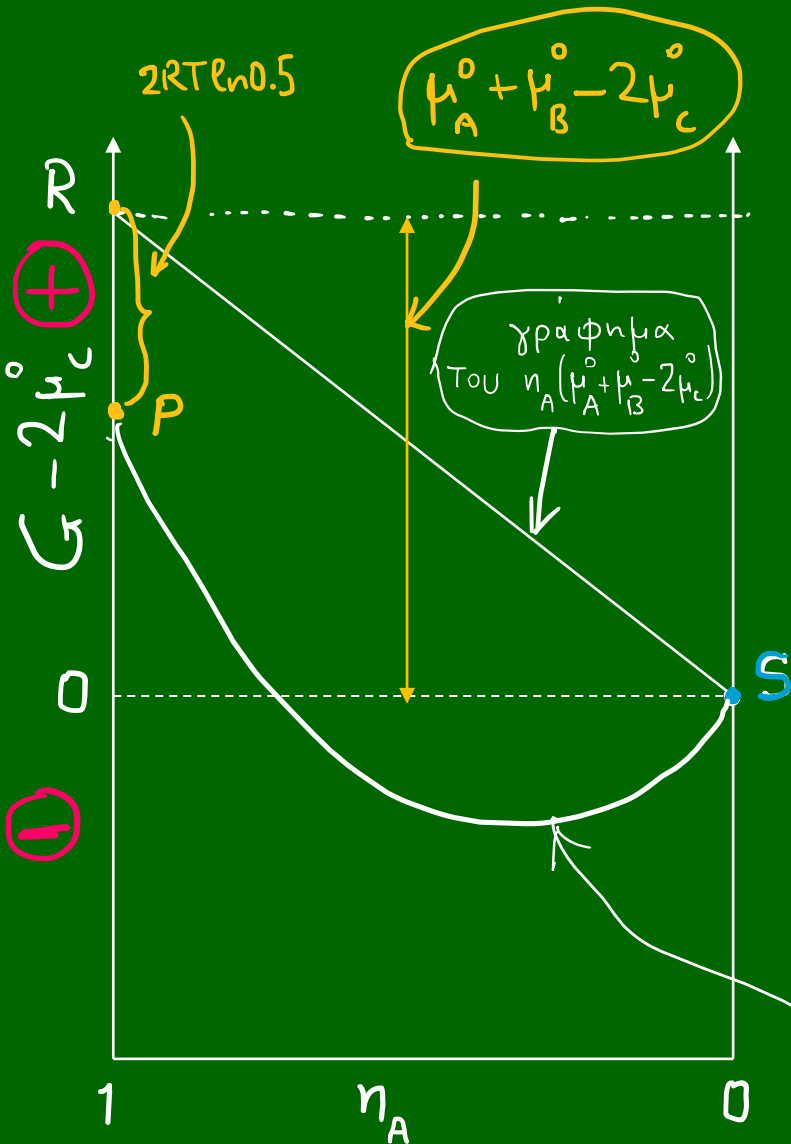
Δηλ., η G (υπο p, T: σταθ) είναι συνάρτηση μιας μεταβλητής, της  $n_A$   
 $0 < n_A < 1$

$$G - 2\mu_C^0 = n_A(\mu_A^0 + \mu_B^0 - 2\mu_C^0) + 2RT(n_A \ln \frac{n_A}{2} + (1-n_A) \ln(1-n_A))$$



Το αριστερό μέλος της σχέσης  
 δείχνει την απόκλιση της  $G$   
 από αυτήν των 2 moles  $C$  όταν  
 υπάρχουν ακόμα  $n_A$  moles από το  $A$

$$G - 2\mu_C^0 = n_A(\mu_A^0 + \mu_B^0 - 2\mu_C^0) + 2RT(n_A \ln \frac{n_A}{2} + (1-n_A) \ln(1-n_A))$$



Το αριστερό μέλος της σχέσης δείχνει την απόκλιση της  $G$  από αυτήν των 2 moles  $C$  όταν υπάρχουν ακόμα  $n_A$  moles από το  $A$

Για  $n_A = 1$ :  $G - 2\mu_C^0 = \mu_A^0 + \mu_B^0 - 2\mu_C^0 + 2RT \ln 0.5$   
(Σημείο P)

Για  $n_A = 0$ :  $G - 2\mu_C^0 = 0$  (Σημείο S)

$G - 2\mu_C^0$ : Το σχήμα οφείλεται στον λογαριθμικό όρο

- $\exists$  πολλές συστάδες, για τις οποίες η  $G$  του αντιδρώντος μείγματος είναι μικρότερη από την  $G$  που αντιβροϊκή στην υποθετική κατάβραση πλήρους μετατροπής σε προϊόντα
- Μπορεί η  $G_{min}$  να είναι πολύ κοντά στο  $S$ ?  
 Ναι! Αλλά όχι στο  $S$ . Υποθετικά εάν υπάρχει περίπτωση να είχα πλήρη μετατροπών των  $A, B$  σε  $C$ , το Σύστημα θα είχε την "προβλεπόμενη" πιο ανεπιθύμη μείωση στην  $G$  μετά από κάποια διαδικασία του  $C$  και παραγωγή  $A$  &  $B$ .

$$\sum v_i \mu_i = 0$$

(1)

## Γενική Συνθήκη Ισορροπίας

(Γ. Σ. Ι.)

Εφαρμόσιμη για στερεά, υγρά ή αέρια (ιδανικά ή πραγματικά)

- Για την εξαγωγή της δεν έγινε καμία παραδοχή σχετικά με τη φυσική κατάσταση ή την «ιδανικότητα» των συστατικών (αντιδρώντων, προϊόντων)

Παράδειγμα εφαρμογής της Γ.Σ.Ι. για την  $A + B = 2C$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \Rightarrow \sum \mu_i dn_i$$

$$\frac{dn_A}{-1} = \frac{dn_B}{-1} = \frac{dn_C}{2} \Rightarrow dn_A = dn_B = -\frac{dn_C}{2} \quad (2)$$

$$\Rightarrow dG)_{T,P} = \mu_a dn_a + \mu_b dn_b + \mu_c dn_c$$

$$\Rightarrow dG)_{T,P} = (\mu_a + \mu_b - 2\mu_c) dn_a \Rightarrow \left( \frac{\partial G}{\partial n_a} \right)_{T,P} = \mu_a + \mu_b - 2\mu_c = 0$$

↑  
Στην  
ισορροπία



Δηλ. Για την αντίδραση  $A + B = 2C$   
η συνθήκη ισορροπίας:  $\mu_A + \mu_B = 2\mu_C$  ( $\sum \nu_i \mu_i = 0$ )

- Εστω τώρα ότι:  $\mu_A + \mu_B > 2\mu_C$

Είδαμε ότι  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T,P} = \mu_A + \mu_B - 2\mu_C > 0$

δηλ. σε αυτή την περίπτωση  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T,P} > 0$

Για να έχω  $dG < 0$  πρέπει  $dn_A < 0$

και συνεπώς  $dn_C > 0$

- Εστω τώρα ότι  $\mu_A + \mu_B < 2\mu_C$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T,P} = \mu_A + \mu_B - 2\mu_C < 0$$

Αρα για να έχουμε  $dG < 0$  πρέπει  $dn_A > 0$   
και συνεπώς  $dn_C < 0$

## Σταθερά χημικής ισορροπίας για αντιδράσεις αερίων

Θεωρούμε ότι η εξεταζόμενη αντίδραση συμβαίνει μέσα σε ένα ιδανικό μείγμα αερίων. Οπότε, από το **μοντέλο του ιδανικού αερίου μείγματος**:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i \quad (2)$$

Τώρα, από τη γενική συνθήκη ισορροπίας

$$\sum v_i \mu_i = 0 \quad (1)$$

παίρνουμε  
(μέσω της (2))

$$-RT \sum \ln p_i^{v_i} = \sum v_i \mu_i^0 \quad \text{ή} \quad -RT \ln \prod_i p_i^{v_i} = \sum v_i \mu_i^0$$

$$(1) \cdot \quad \sum v_i (\mu_i^0 + RT \ln p_i) = 0 \Rightarrow \sum v_i \mu_i^0 + RT \sum v_i \ln p_i = 0$$

$$\Rightarrow -RT \sum \ln p_i^{v_i} = \sum v_i \mu_i^0$$

$$\text{Σύμβολο } \prod_i x_i = x_1 x_2 x_3 \dots$$

## Σταθερά χημικής ισορροπίας για αντιδράσεις αερίων

Θεωρούμε ότι η εξεταζόμενη αντίδραση συμβαίνει μέσα σε ένα ιδανικό μείγμα αερίων. Οπότε, από το **μοντέλο του ιδανικού αερίου μείγματος**:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i \quad (2)$$

Τώρα, από τη γενική συνθήκη ισορροπίας

$$\sum \nu_i \mu_i = 0 \quad (1)$$

παίρνουμε  
(μέσω της (2))

$$-RT \sum \ln p_i^{\nu_i} = \sum \nu_i \mu_i^0 \quad \text{ή} \quad -RT \ln \prod_i p_i^{\nu_i} = \sum \nu_i \mu_i^0$$

Ορίζουμε τη **σταθερά χημικής ισορροπίας**:

$$K_p \equiv \prod_i p_i^{\nu_i} \quad (3)$$

$$-RT \ln K_p = \sum \nu_i \mu_i^0 \quad (4)$$

Συνάρτηση μόνο της  $T$

Αδιάστατη πίεση

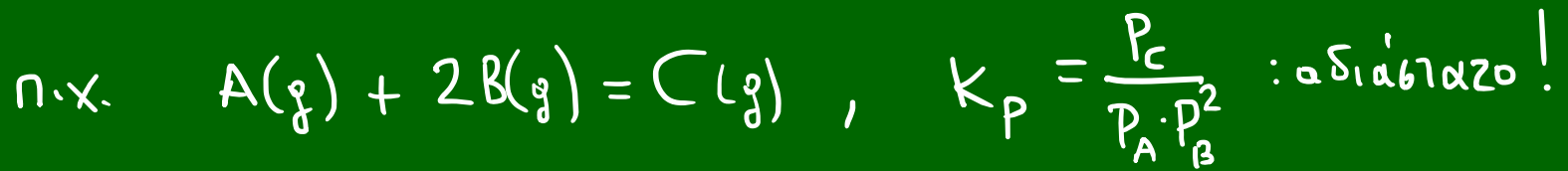
Η  $K_p$  εξαρτάται **μόνο** από τη θερμοκρασία και είναι αδιάστατη

Παράδειγμα 3: Για την αντίδραση  $A + B \leftrightarrow 2C$ :  $\nu_A = -1$ ,  $\nu_B = -1$ ,  $\nu_C = 2$

$$-RT \ln K_p \equiv -RT \ln \frac{p_c^2}{p_a p_b} = 2\mu_c^0 - \mu_a^0 - \mu_b^0$$

$$K_p = \frac{p_c^2}{p_a \cdot p_b}$$

- Η  $K_p$  είναι αδιάβροχη, διότι τα  $P_i$  προέρχονται από την σχέση  $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln P_i$ , όπου οι πιέσεις έχουν αδιαβροχοποιηθεί ( $P_i/P^\circ$ )



- $-RT \ln K_p = \sum \nu_i \mu_i^\circ \Rightarrow K_p$  : εξαρτάται μόνο από την T

↳ Σε κάποια T, ∃ ανεξίτητες

τιμές  $P_A, P_B \hookrightarrow P_C$  που ικανοποιούν

μία συγκεκριμένη  $K_p$  μέσω της  $K_p = \frac{P_C}{P_A \cdot P_B^2}$

Γενική Συνθήκη Ισορροπίας:

$$\sum v_i \mu_i = 0 \quad (1)$$

Για αντίδραση ιδανικών αερίων:  $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i$

$$(1) \longrightarrow -RT \sum v_i \ln p_i = \sum v_i \mu_i^\circ$$

$$\Rightarrow -RT \ln \prod_i p_i^{v_i} = \sum v_i \mu_i^\circ$$

οπότε:  $K_p \equiv \prod_i p_i^{v_i}$

## Η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης

$$-RT \ln K_p = \sum \nu_i \mu_i^0 \quad (4)$$

$\mu_i^0$ : πρότυπο χημικό δυναμικό: ανά γραμμομόριο ελεύθερη ενέργεια του κάθε καθαρού αέριου συστατικού στην πρότυπη πίεση (1 atm)

$$\sum \nu_i \mu_i^0$$

Πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης σε θερμοκρασία  $T$ . Σύμβολο:  $\Delta G_T^0$

δηλ.  $\Delta G_T^0 \equiv \sum \nu_i \mu_i^0 \quad (5)$

$$-RT \ln K_p = \sum \nu_i \mu_i^0 \equiv \Delta G_T^0 \quad (6)$$

## Η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης

$$-RT \ln K_p = \sum v_i \mu_i^0 \quad (4)$$

$\mu_i^0$ : πρότυπο χημικό δυναμικό: ανά γραμμομόριο ελεύθερη ενέργεια του κάθε καθαρού συστατικού στην πρότυπη πίεση (1 atm)

$$\sum v_i \mu_i^0$$

Πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης σε θερμοκρασία  $T$ . Σύμβολο:  $\Delta G_T^0$

δηλ.  $\Delta G_T^0 \equiv \sum v_i \mu_i^0 \quad (5)$

$$-RT \ln K_p = \sum v_i \mu_i^0 \equiv \Delta G_T^0 \quad (6)$$

Παράδειγμα 4: Για την αντίδραση  $A + B \leftrightarrow 2C$ :

$$\Delta G_T^0 \equiv 2\mu_c^0 - \mu_a^0 - \mu_b^0$$

• εάν έχουμε μεγάλη μετατροπή προς προϊόντα  $\Rightarrow K_p \gg 1$  και:  $\Delta G_T^0 < 0$

• όμως, ακόμα κι αν  $\Delta G_T^0 > 0$  ( $K_p < 1$ )  
θα έχουμε μια μικρή μετατροπή

Θερμodyn.  
Κριτήριο  
Εύνοια



## Εξάρτηση της σταθεράς χημικής ισορροπίας από τη θερμοκρασία

$$-RT \ln K_p = \sum \nu_i \mu_i^0 \longrightarrow \ln K_p = -\frac{1}{R} \sum \nu_i \left( \frac{\mu_i^0}{T} \right)$$

και παραγωγίζοντας ως προς  $T$ :

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{1}{R} \sum \nu_i \frac{d(\mu_i^0 / T)}{dT}$$

## Εξάρτηση της σταθεράς χημικής ισορροπίας από τη θερμοκρασία

$$-RT \ln K_p = \sum \nu_i \mu_i^0 \longrightarrow \ln K_p = -\frac{1}{R} \sum \nu_i \left( \frac{\mu_i^0}{T} \right)$$


και παραγωγίζοντας ως προς  $T$ :

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{1}{R} \sum \nu_i \frac{d(\mu_i^0 / T)}{dT}$$

αλλά

$$\frac{d(\mu_i^0 / T)}{dT} = -\frac{\bar{h}_i}{T^2}$$

και για  
ιδανικά αέρια :  $h_i = \bar{h}_i$


$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{1}{RT^2} \sum \nu_i h_i$$

## Εξάρτηση της σταθεράς χημικής ισορροπίας από τη θερμοκρασία

$$-RT \ln K_p = \sum \nu_i \mu_i^0 \longrightarrow \ln K_p = -\frac{1}{R} \sum \nu_i \left( \frac{\mu_i^0}{T} \right)$$

και παραγωγίζοντας ως προς  $T$ :

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{1}{R} \sum \nu_i \frac{d(\mu_i^0 / T)}{dT}$$

αλλά  $\frac{d(\mu_i^0 / T)}{dT} = -\frac{\bar{h}_i}{T^2}$

και για  
ιδανικά αέρια :  $h_i = \bar{h}_i$

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{1}{RT^2} \sum \nu_i h_i$$

$\sum \nu_i h_i$  : άυξηση της ενθαλπίας,  $\Delta H$ , όταν η αντίδραση γίνεται από αριστερά προς τα δεξιά. Ισούται με τη θερμότητα που απορροφά (υπό  $p$ ,  $T$  σταθερά) το σύστημα

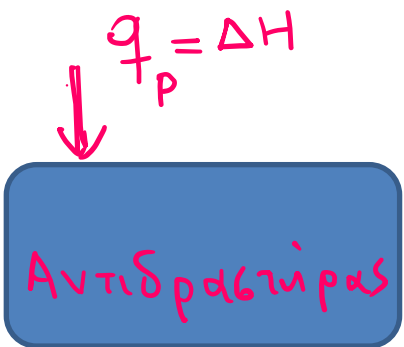
$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (7) \quad \text{εξίσωση Van't Hoff}$$

(7)

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



- $K_p$  : αυξάνεται με τη θερμοκρασία για ενδόθερμες ( $-\Delta H < 0$ )
- $K_p$  : μειώνεται με τη θερμοκρασία για εξώθερμες ( $-\Delta H > 0$ )



Θερμότητα που παίρνω από το Σύστημα!

$$-q_p = -\Delta H$$

Δηλ. ∴ όταν  $-\Delta H > 0 \Rightarrow$

Παίρνω θερμότητα από την αντίδραση [εξώθερμη]

(7)

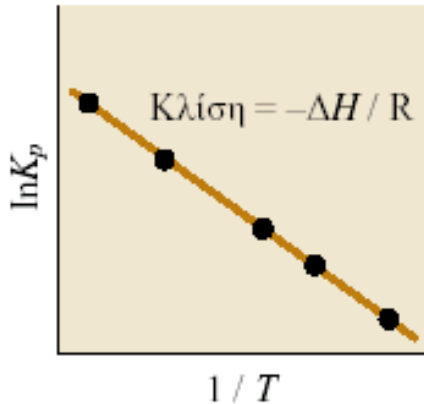
$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

- $K_p$  : αυξάνεται με τη θερμοκρασία για ενδόθερμες ( $-\Delta H < 0$ )
- $K_p$  : μειώνεται με τη θερμοκρασία για εξώθερμες ( $-\Delta H > 0$ )

### Εφαρμογές της εξίσωσης Van't Hoff

- Υπολογισμός της ενθαλπίας της αντίδρασης,  $\Delta H$ , από μετρήσεις της  $K_p$  σε διάφορες  $T$

Από την (7) με χωρισμό των μεταβλητών και ολοκλήρωση παίρνουμε:



$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln K_p = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

**Η γραφική παράσταση του  $\ln K_p$  ως προς  $1/T$  έχει κλίση  $(-\Delta H/R)$**

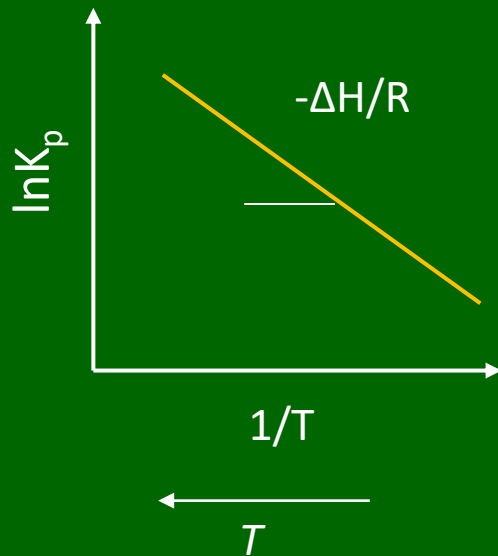
Για μικρά θερμοκρασιακά διαστήματα:

$$\Delta H \neq f(T)$$

- Με γνωστή την  $\Delta H$  και μια τιμή της  $K_p$  σε κάποια θερμοκρασία  $T_1$  υπολογίζουμε την  $K_p$  σε οποιαδήποτε  $T_2$  με ολοκλήρωση της εξίσωσης van't Hoff.

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (8)$$

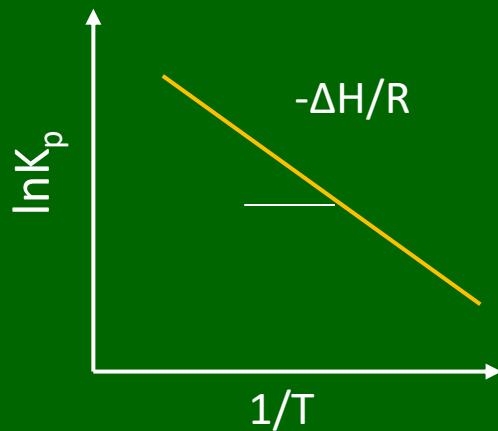
**Σημαντική παρατήρηση:** Το διάγραμμα “van’t Hoff” (αριστερά, καθώς και της προηγούμενης διαφάνειας αντιστοιχεί σε **ενδόθερμη** αντίδραση. Παρατηρείστε ότι αυξανόμενη της  $T$  (προς τα αριστερά) προκαλείται αύξηση στην  $K_p$ ! Πράγματι στην περίπτωση αυτής της απεικόνισης:  $-\Delta H < 0$



**ενδόθερμη**

$-\Delta H < 0$

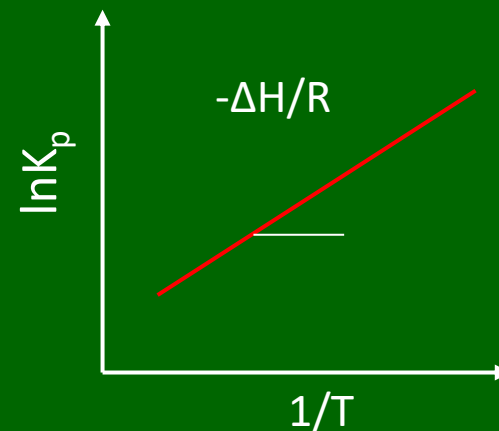
**Σημαντική παρατήρηση:** Το διάγραμμα “van’t Hoff” (αριστερά, καθώς και της προηγούμενης διαφάνειας αντιστοιχεί σε **ενδόθερμη** αντίδραση. Παρατηρείστε ότι αυξανόμενη της  $T$  (προς τα αριστερά) προκαλείται αύξηση στην  $K_p$ ! Πράγματι στην περίπτωση αυτής της απεικόνισης:  $-\Delta H < 0$   
Αντίθετα, στο διάγραμμα “van’t Hoff” δεξιά, έχουμε απεικόνιση **εξώθερμης** αντίδρασης



←  
 $T$

**ενδόθερμη**

$-\Delta H < 0$



←  
 $T$

**εξώθερμη**

$-\Delta H > 0$

Αλλαγή φοράς αντίδρασης  $\Rightarrow$  1) αλλαγή προσήμου στο  $\Delta G_T^0$

2) αντιστροφή της  $K_p$



## Εξάρτηση της Ενθαλπίας της Αντίδρασης από τη Θερμοκρασία

Στην ολοκλήρωση της εξίσωσης του van't Hoff θεωρήσαμε ότι το  $\Delta H$  παρέμεινε σταθερό (δηλ ανεξάρτητο της  $T$ ).

**Αυτό είναι μια πολύ καλή παραδοχή όταν: το πεδίο ολοκλήρωσης της  $T$  είναι μέχρι ca. 400 K**

Γενικότερα όμως για την εξάρτηση του  $\Delta H$  από την  $T$  έχουμε:

$$\left( \frac{\partial h_i}{\partial T} \right)_p = c_{p,i}$$

Σημ.:

Η παράγωγος δεν είναι μερική όταν το αέριο είναι ιδανικό

Άρα, η εξάρτηση της Ενθαλπίας της αντίδρασης από την  $T$ :

$$\frac{d\Delta H}{dT} \equiv \frac{d}{dT} \left( \sum \nu_i h_i \right) = \sum \nu_i c_{p,i}$$

Οι θερμοχωρητικότητες των καθαρών αερίων εκφράζονται γενικά στη βιβλιογραφία ως:

$$c_{p,i} = a_i + b_i T + c_i T^2$$

$$\text{ή } c_{p,i} = a_i + b_i T + c_i T^{-2}$$

αρα

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \sum \nu_i (a_i + b_i T + c_i T^2)$$

Δεδομένα θερμοχωρητικοτήτων  
στη Βιβλιογραφία

$$c_{p,i} = a_i + b_i T + c_i T^2$$

ή

$$c_{p,i} = a_i + b_i T + c_i T^{-2}$$

**Table 2.2** Temperature variation of molar heat capacities†  $c_{p,i} = a_i + b_i T + c_i T^2$

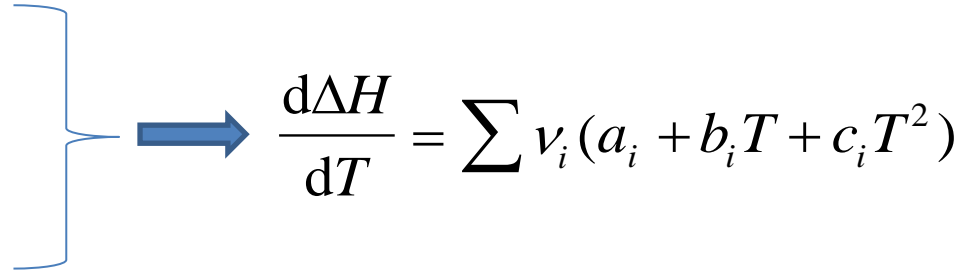
	<i>a</i>	<i>b</i> /(10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup> )	<i>c</i> /(10 <sup>5</sup> K <sup>2</sup> )
<b>Monatomic gases</b>			
	20.78	0	0
<b>Other gases</b>			
Br <sub>2</sub>	37.32	0.50	-1.26
Cl <sub>2</sub>	37.03	0.67	-2.85
CO <sub>2</sub>	44.22	8.79	-8.62
F <sub>2</sub>	34.56	2.51	-3.51
H <sub>2</sub>	27.28	3.26	0.50
I <sub>2</sub>	37.40	0.59	-0.71
N <sub>2</sub>	28.58	3.77	-0.50
NH <sub>3</sub>	29.75	25.1	-1.55
O <sub>2</sub>	29.96	4.18	-1.67
<b>Liquids (from melting to boiling)</b>			
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> , naphthalene	79.5	0.4075	0
I <sub>2</sub>	80.33	0	0
H <sub>2</sub> O	75.29	0	0
<b>Solids</b>			
Al	20.67	12.38	0
C (graphite)	16.86	4.77	-8.54
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> , naphthalene	-115.9	3.920 × 10 <sup>3</sup>	0
Cu	22.64	6.28	0
I <sub>2</sub>	40.12	49.79	0
NcCl	45.94	16.32	0
Pb	22.13	11.72	0.96

† For  $C_{p,m}/(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}) = a + bT + c/T^2$ .  
Source: LR.

Είδαμε ότι:

$$\frac{d\Delta H}{dT} \equiv \frac{d}{dT} \left( \sum v_i h_i \right) = \sum v_i c_{p_i}$$

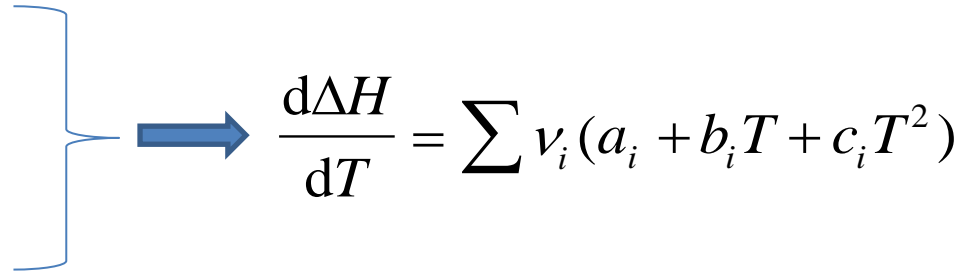
Και εάν:  $c_{p_i} = a_i + b_i T + c_i T^2$


$$\frac{d\Delta H}{dT} = \sum v_i (a_i + b_i T + c_i T^2)$$

Είδαμε ότι:

$$\frac{d\Delta H}{dT} \equiv \frac{d}{dT} \left( \sum v_i h_i \right) = \sum v_i c_{p_i}$$

Και εάν:  $c_{p_i} = a_i + b_i T + c_i T^2$


$$\frac{d\Delta H}{dT} = \sum v_i (a_i + b_i T + c_i T^2)$$

και με ολοκλήρωση:

$$\Delta H - \Delta H_0 = \sum v_i \left( a_i T + \frac{b_i T^2}{2} + \frac{c_i T^3}{3} \right)$$

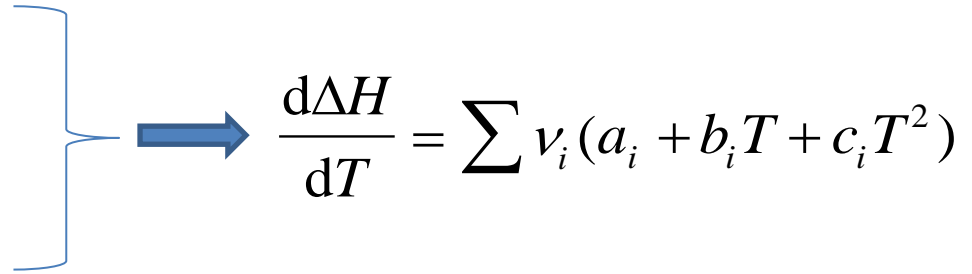
Αντικαθιστούμε το  $\Delta H$  στην  
εξίσωση του van't Hoff:

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

Είδαμε ότι:

$$\frac{d\Delta H}{dT} \equiv \frac{d}{dT} \left( \sum \nu_i h_i \right) = \sum \nu_i c_{p_i}$$

Και εάν:  $c_{p_i} = a_i + b_i T + c_i T^2$


$$\frac{d\Delta H}{dT} = \sum \nu_i (a_i + b_i T + c_i T^2)$$

και με ολοκλήρωση:

$$\Delta H - \Delta H_0 = \sum \nu_i \left( a_i T + \frac{b_i T^2}{2} + \frac{c_i T^3}{3} \right)$$

Αντικαθιστούμε το  $\Delta H$  στην  
εξίσωση του van't Hoff:

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

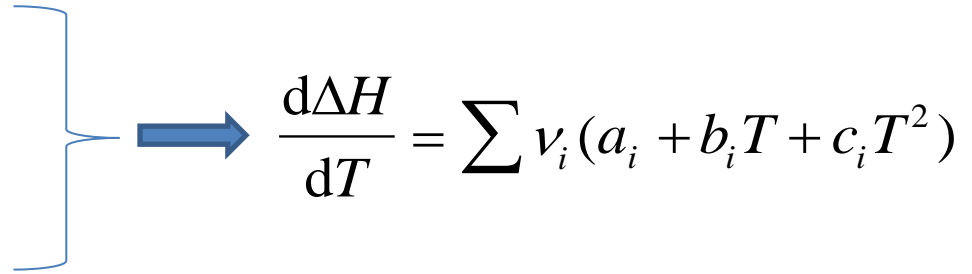
και με νέα ολοκλήρωση :

$$R \ln K_p = C - \frac{\Delta H_0}{T} + \sum \nu_i \left( a_i \ln T + \frac{b_i T}{2} + \frac{c_i T^2}{6} \right)$$

Είδαμε ότι:

$$\frac{d\Delta H}{dT} \equiv \frac{d}{dT} \left( \sum v_i h_i \right) = \sum v_i c_{p_i}$$

Και εάν:  $c_{p_i} = a_i + b_i T + c_i T^2$


$$\frac{d\Delta H}{dT} = \sum v_i (a_i + b_i T + c_i T^2)$$

και με ολοκλήρωση:

$$\Delta H - \Delta H_0 = \sum v_i \left( a_i T + \frac{b_i T^2}{2} + \frac{c_i T^3}{3} \right)$$

Αντικαθιστούμε το  $\Delta H$  στην  
εξίσωση του van't Hoff:

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

και με νέα ολοκλήρωση :

$$R \ln K_p = C - \frac{\Delta H_0}{T} + \sum v_i \left( a_i \ln T + \frac{b_i T}{2} + \frac{c_i T^2}{6} \right)$$

και

$$\Delta G_T^0 \equiv \sum v_i \mu_i^0 = -CT + \Delta H_0 - \sum v_i \left( a_i T \ln T + \frac{b_i T^2}{2} + \frac{c_i T^3}{6} \right)$$

## Άλλες μορφές της σταθεράς χημικής ισορροπίας για αντιδράσεις σε ιδανικά αέρια μείγματα

Η Σταθερά Χημικής Ισορροπίας,  $K_y$ , με βάση τα γραμμομοριακά κλάσματα στην αέρια φάση

- Στην αέρια φάση έχουμε:  $y_i = \frac{n_i(g)}{\sum n_i(g)} = \frac{p_i}{p}$

Ορίζουμε την  $K_y$  :

$$K_y \equiv \prod_i y_i^{\nu_i} \quad (9)$$

και η σχέση μεταξύ  $K_y$  και  $K_p$ :

# Άλλες μορφές της σταθεράς χημικής ισορροπίας για αντιδράσεις σε ιδανικά αέρια μείγματα

Η Σταθερά Χημικής Ισορροπίας,  $K_y$ , με βάση τα γραμμομοριακά κλάσματα στην αέρια φάση

- Στην αέρια φάση έχουμε:  $y_i = \frac{n_i(g)}{\sum n_i(g)} = \frac{p_i}{p}$

Ορίζουμε την  $K_y$  :

$$K_y \equiv \prod_i y_i^{\nu_i} \quad (9)$$

και η σχέση μεταξύ  $K_y$  και  $K_p$ :

$$K_y \equiv \prod (p_i / p)^{\nu_i} = p^{-\sum \nu_i} \prod_i p_i^{\nu_i} \quad \text{και}$$

$$K_y \equiv p^{-\sum \nu_i} K_p \quad (10)$$

$p$ : ολική πίεση

$\sum \nu_i$  : αλγεβρικό άθροισμα των στοιχειομετρικών συντελεστών των **αερίων**

εξαρτάται και από την  $p_{ολ}$



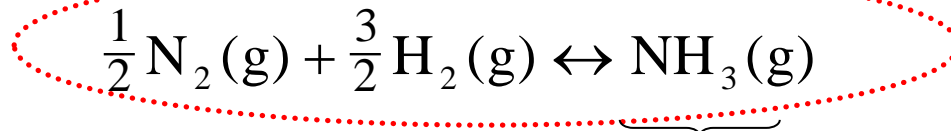
**Ελεύθερη ενέργεια και ενθαλπία σχηματισμού** από τα «στοιχεία».

**Πρότυπες θερμοδυναμικές συναρτήσεις σχηματισμού**

1/8

### Πρότυπη ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού

Κάθε χημική ένωση μπορεί να θεωρηθεί ότι σχηματίζεται από αντίδραση των «**στοιχείων**» που την αποτελούν.



σχηματισμός 1 mole

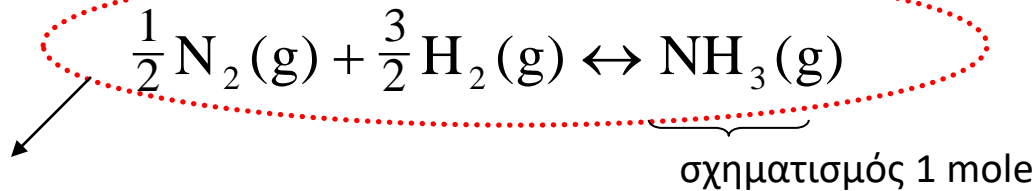
## Ελεύθερη ενέργεια και ενθαλπία σχηματισμού από τα «στοιχεία».

### Πρότυπες θερμοδυναμικές συναρτήσεις σχηματισμού

2/8

### Πρότυπη ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού

Κάθε χημική ένωση μπορεί να θεωρηθεί ότι σχηματίζεται από αντίδραση των «**στοιχείων**» που την αποτελούν.



Η  $\Delta G^0$  αυτής της αντίδρασης, εδώ θα συμβολίζεται  $\Delta_f G^0_{298}$  και θα λέγεται **πρότυπη ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού**

Αναφέρεται:

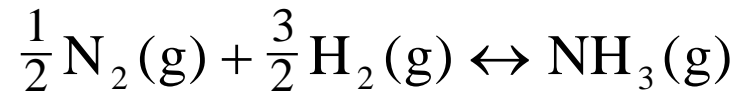
- στην «πρότυπη πίεση» 1 atm για καθένα από τα αντιδρώντα και προϊόντα
- στη φυσιολογική φυσική και μοριακή κατάσταση των στοιχείων και των ενώσεων (στερεά, υγρή ή αέρια) στους 25°C και 1 atm

Ελεύθερη ενέργεια και ενθαλπία σχηματισμού από τα «στοιχεία».

Πρότυπες θερμοδυναμικές συναρτήσεις σχηματισμού

3/8

Τι εννοούμε με τον όρο «στοιχεία» στις «αντιδράσεις» σχηματισμού των ενώσεων??

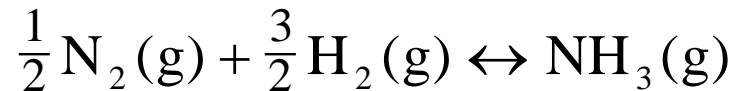


**Ελεύθερη ενέργεια και ενθαλπία σχηματισμού** από τα «στοιχεία».

**Πρότυπες θερμοδυναμικές συναρτήσεις σχηματισμού**

4/8

**Τι εννοούμε με τον όρο «στοιχεία» στις «αντιδράσεις» σχηματισμού των ενώσεων??**



Ως «**στοιχεία**» εννοούνται οι φυσιολογικές φυσικές και μοριακές καταστάσεις αυτών στις συνθήκες των 25°C και 1 atm.

πχ α) για το Άζωτο: το αέριο διατομικό άζωτο:  $\text{N}_2(\text{g})$

β) για το Οξυγόνο: το αέριο διατομικό οξυγόνο:  $\text{O}_2(\text{g})$

γ) για τον άνθρακα: η γραφιτική μορφή του άνθρακα:  $\text{C}(\text{graphite})$

κλπ

Έτσι: πχ για την αμμωνία γράφουμε:



και εννοείται ότι ο σχηματισμός 1 mole  $\text{NH}_3(\text{g})$  πίεσης 1 atm από αέρια υδρογόνο και άζωτο (το καθένα σε πίεση 1 atm) συνοδεύεται με ελάττωση της G κατά 16636 J

**Ελεύθερη ενέργεια και ενθαλπία σχηματισμού από τα «στοιχεία».**

**Πρότυπες θερμοδυναμικές συναρτήσεις σχηματισμού**

**5/8**

Π.χ, Εστω ότι θέλουμε να γράψουμε την αντίδραση σχηματισμού του  $\text{CO}_2$



Γράφουμε:

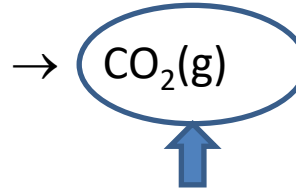
**Ελεύθερη ενέργεια και ενθαλπία σχηματισμού από τα «στοιχεία».**

**Πρότυπες θερμοδυναμικές συναρτήσεις σχηματισμού**

6/8

Π.χ, Εστω ότι θέλουμε να γράψουμε την αντίδραση σχηματισμού του  $\text{CO}_2$

 Γράφουμε:



Σχηματισμός 1 mole αερίου  $\text{CO}_2$

Φυσιολογική  
Φυσική κατάσταση  
στους 25 °C και 1 atm

# Ελεύθερη ενέργεια και ενθαλπία σχηματισμού από τα «στοιχεία».

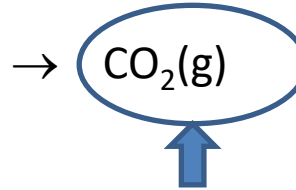
## Πρότυπες θερμοδυναμικές συναρτήσεις σχηματισμού

7/8

Π.χ, Εστω ότι θέλουμε να γράψουμε την αντίδραση σχηματισμού του  $\text{CO}_2$



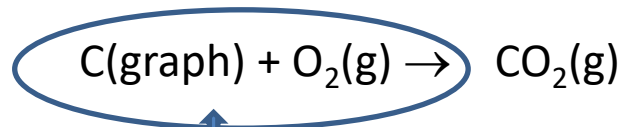
Γράφουμε:



Φυσιολογική  
Φυσική κατάσταση  
στους 25 °C και 1 atm

Σχηματισμός 1 mole αερίου  $\text{CO}_2$

Συνεχίζουμε:



Αντιδρώντα στη Φυσιολογική  
Φυσική τους κατάσταση στους 25 °C και 1 atm  
(γραφιτικός άνθρακας και αέριο διατομικό οξυγόνο)

# Ελεύθερη ενέργεια και ενθαλπία σχηματισμού από τα «στοιχεία».

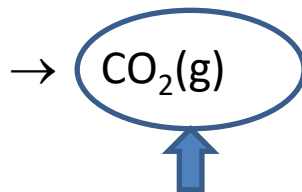
## Πρότυπες θερμοδυναμικές συναρτήσεις σχηματισμού

8/8

Π.χ, Εστω ότι θέλουμε να γράψουμε την αντίδραση σχηματισμού του  $\text{CO}_2$



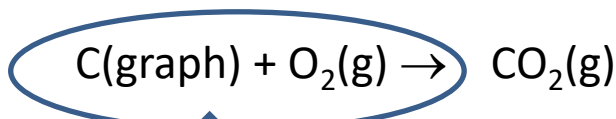
Γράφουμε:



Φυσιολογική  
Φυσική κατάσταση  
στους 25 °C και 1 atm

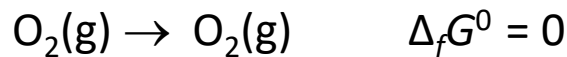
Σχηματισμός 1 mole αερίου  $\text{CO}_2$

Συνεχίζουμε:



Αντιδρώντα στη Φυσιολογική  
Φυσική τους κατάσταση στους 25 °C και 1 atm  
(γραφίτικός άνθρακας και αέριο διατομικό οξυγόνο)

Παρατήρηση: Η αντίδραση σχηματισμού του οξυγόνου θα είναι:



Οι θερμοδυναμικές συναρτήσεις σχηματισμού των «στοιχείων»  
(στη φυσιολογική φυσική και μοριακή τους κατάσταση) είναι **μηδέν**



## Αλλαγή της κατάστασης αναφοράς των ουσιών.

1/11

Επίδραση της πίεσης στο **χημικό δυναμικό (ελεύθερη ενέργεια)** μιας ουσίας σε συμπυκνωμένη φάση (*s*, *l*)

Το παράδειγμα της αντίδρασης σχηματισμού του νερού,  $\text{H}_2\text{O} (l)$



- Δεν μπορούμε στην πράξη να έχουμε μετρήσεις για την αντίδραση αυτή στους 25°C & 1 atm

## Αλλαγή της κατάστασης αναφοράς των ουσιών.

2/11

Επίδραση της πίεσης στο **χημικό δυναμικό (ελεύθερη ενέργεια)** μιας ουσίας σε συμπυκνωμένη φάση (*s*, *l*)

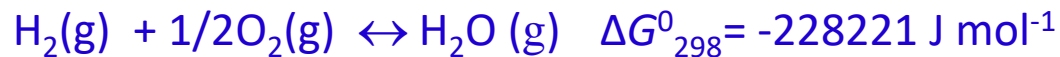
Το παράδειγμα της αντίδρασης σχηματισμού του νερού,  $\text{H}_2\text{O} (l)$



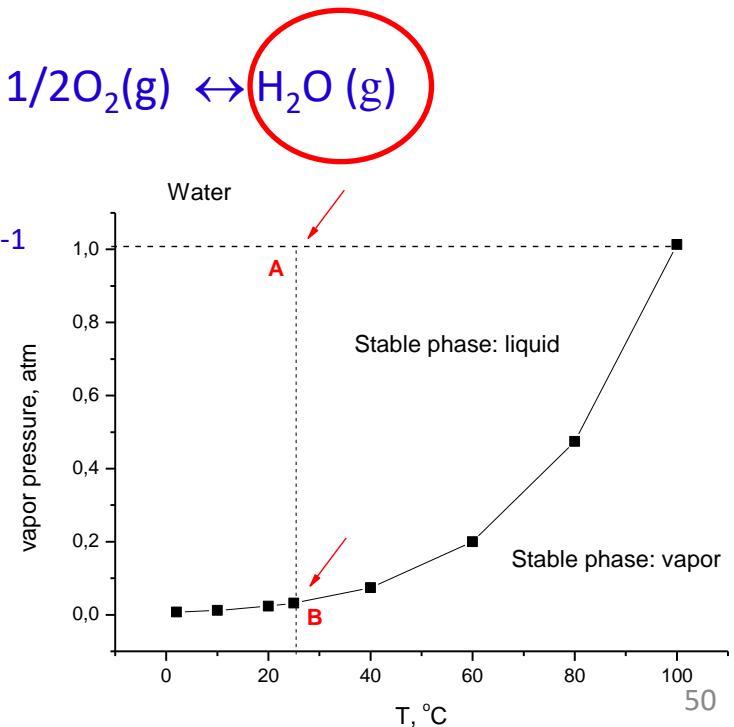
- Δεν μπορούμε στην πράξη να έχουμε μετρήσεις για την αντίδραση αυτή στους 25°C & 1 atm

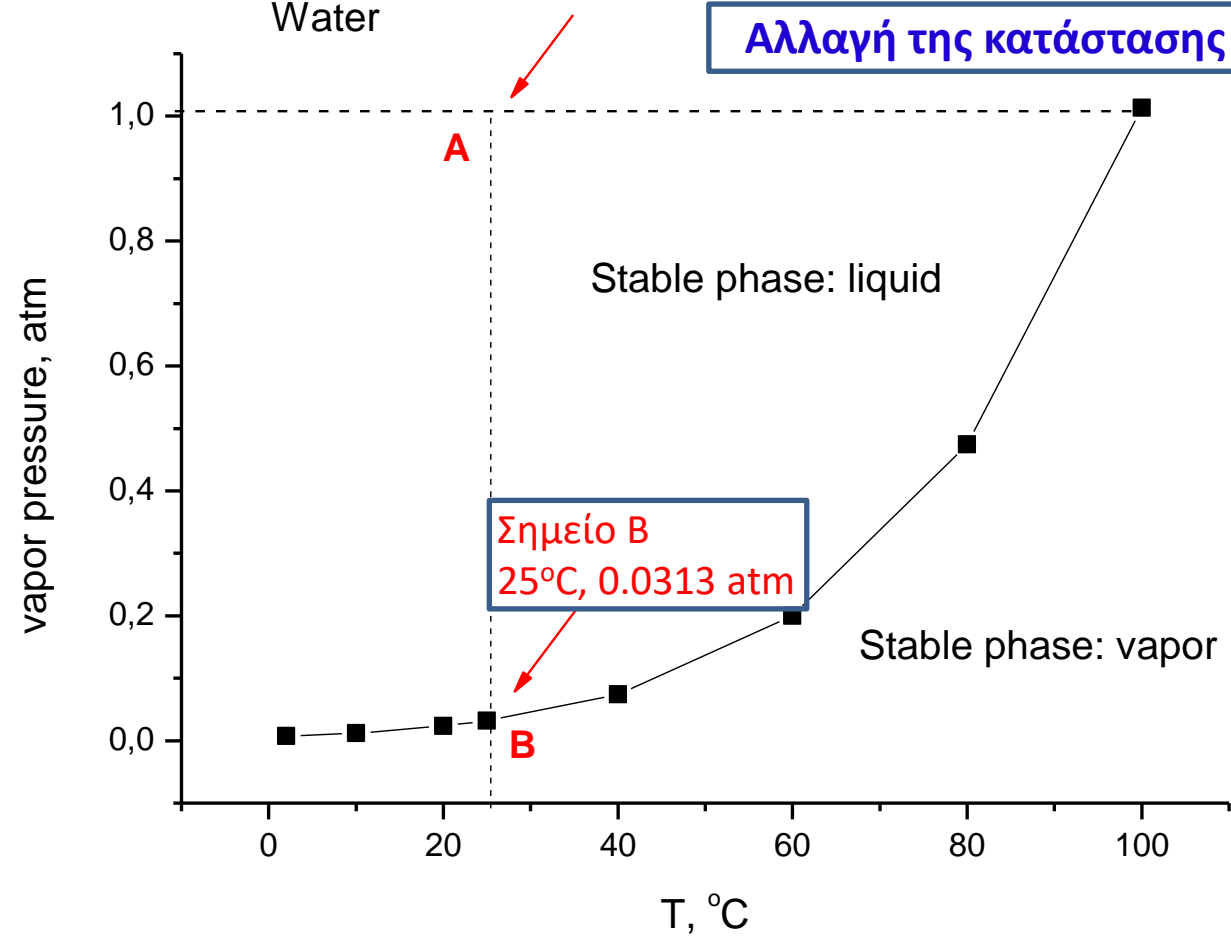


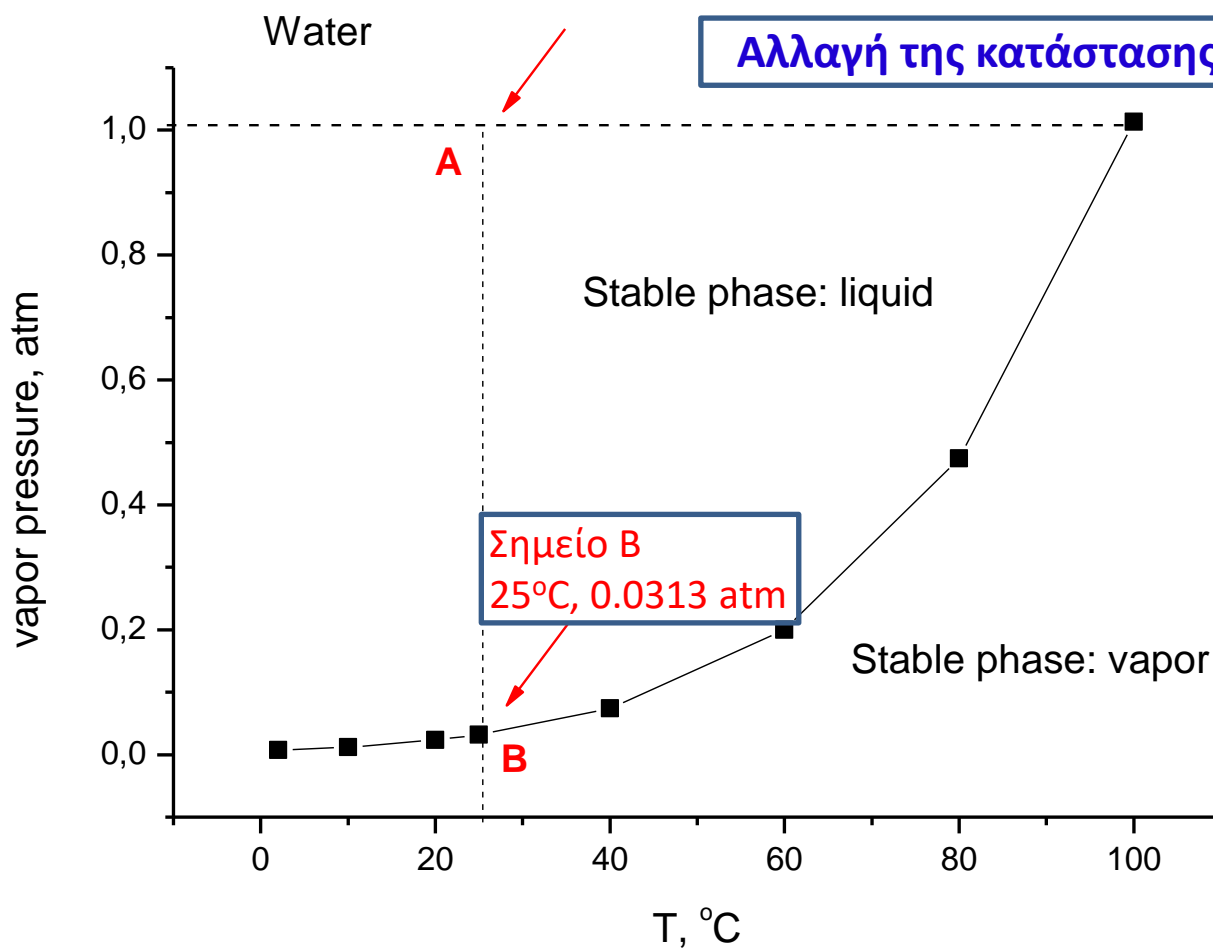
Έχουμε όμως δεδομένα για την  $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g})$



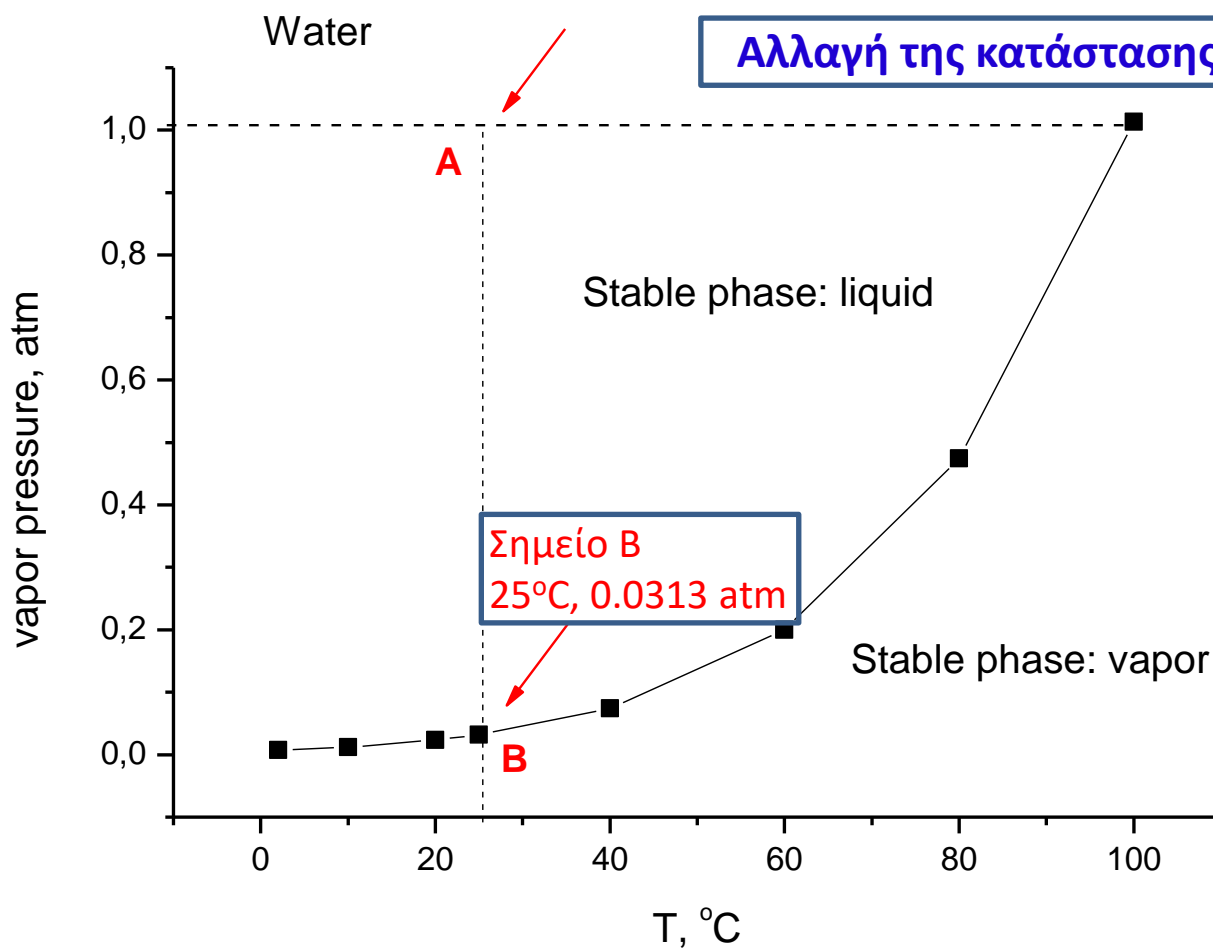
Η ανωτέρω τιμή αναφέρεται σε υδρατμό, δηλ.  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , στους 25 °C και πίεση 1 atm, **σημ. A**, δηλ. σε μη σταθερή κατάσταση!!



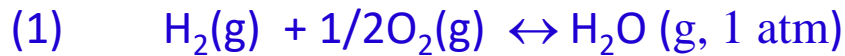




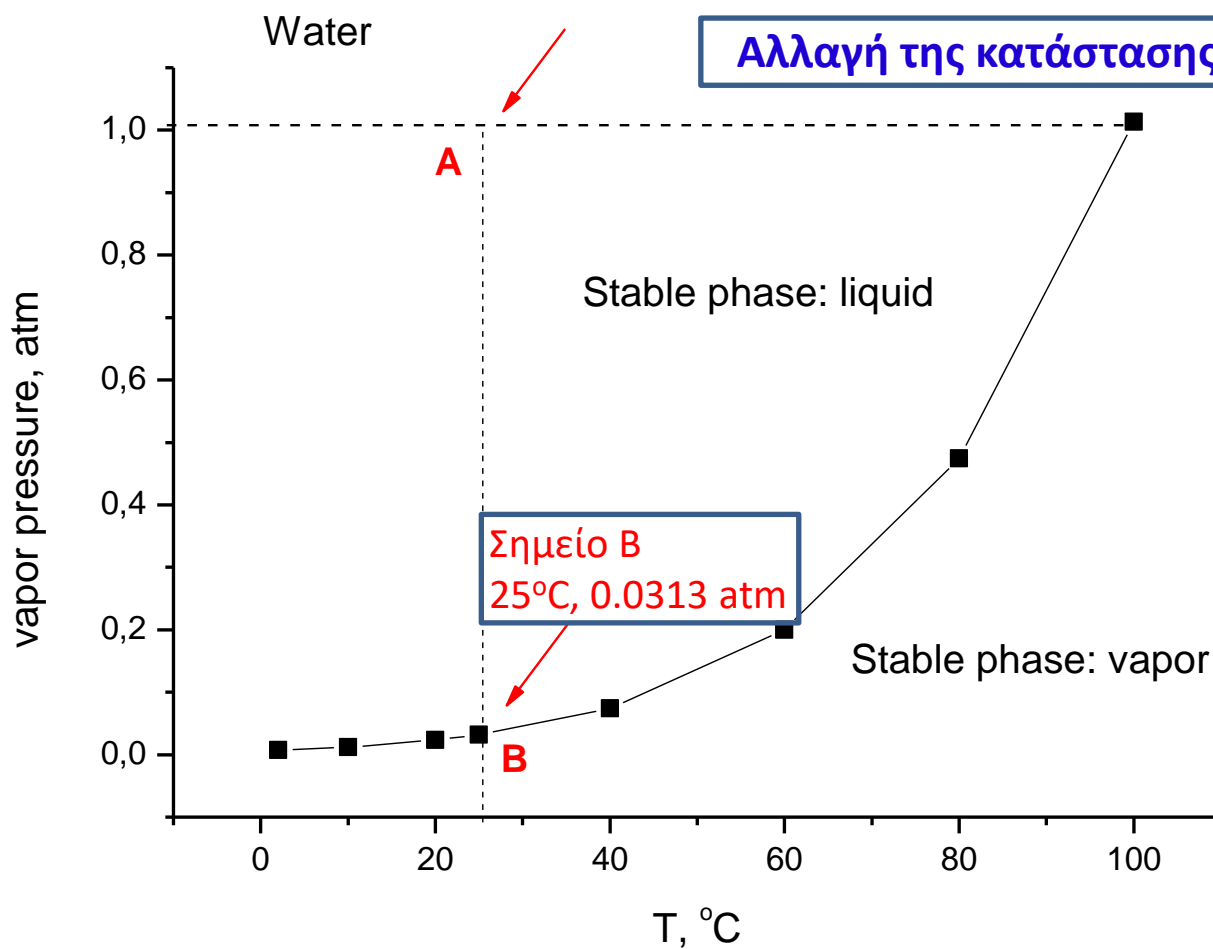
Ωστόσο, με χρήση ενός θερμοδυναμικού δρόμου, μπορούμε να βρούμε την Ελεύθερη Ενέργεια σχηματισμού του  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , στους 25°C & 1 atm



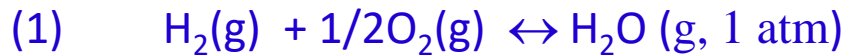
Ωστόσο, με χρήση ενός θερμοδυναμικού δρόμου, μπορούμε να βρούμε την Ελεύθερη Ενέργεια σχηματισμού του  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , στους  $25^\circ\text{C}$  &  $1\text{ atm}$



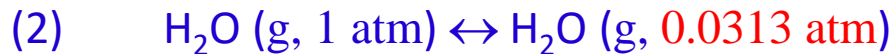
$\Delta G^0_{298} = -228221\text{ J mol}^{-1}$



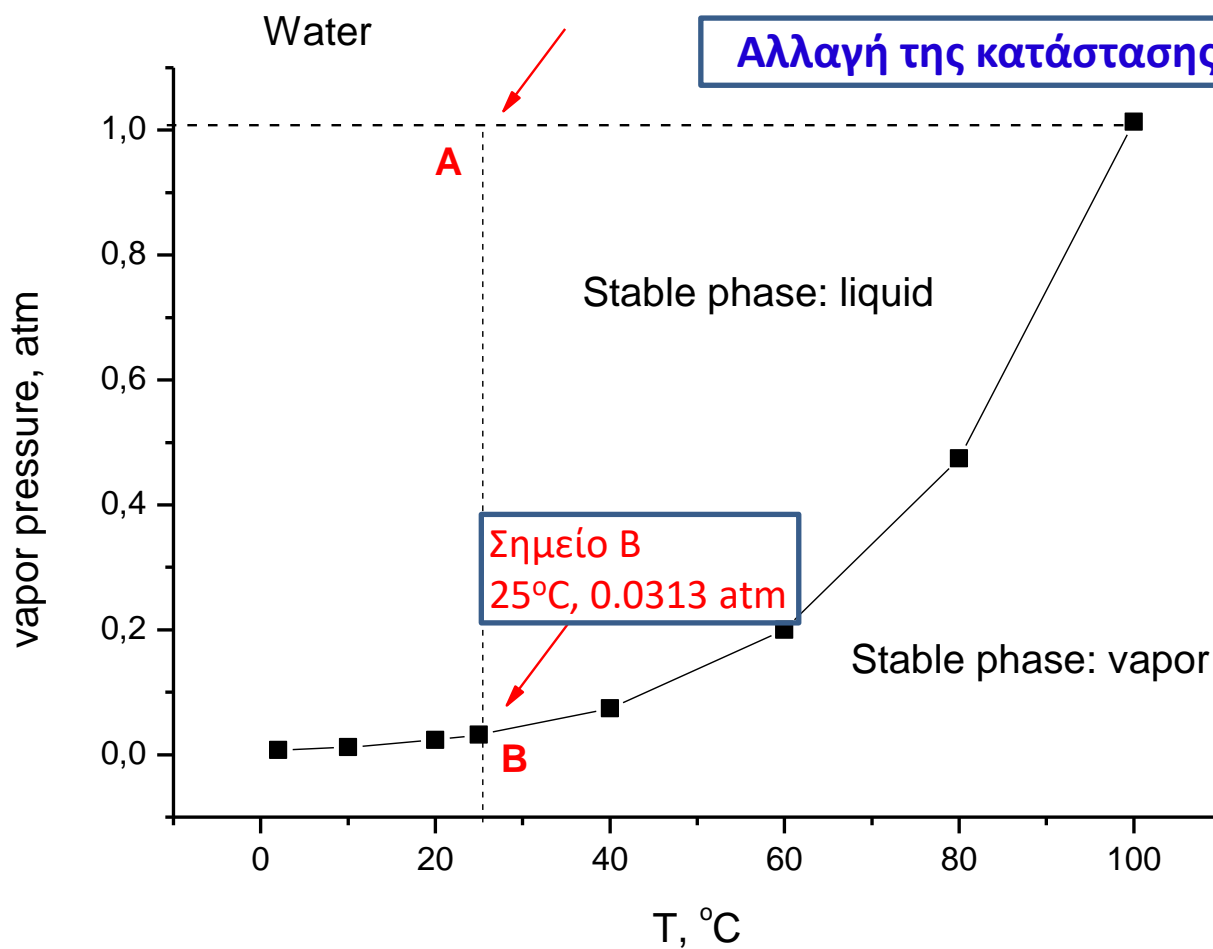
Ωστόσο, με χρήση ενός θερμοδυναμικού δρόμου, μπορούμε να βρούμε την Ελεύθερη Ενέργεια σχηματισμού του  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , στους  $25^\circ\text{C}$  &  $1\text{ atm}$



$\Delta G^0_{298} = -228221\text{ J mol}^{-1}$

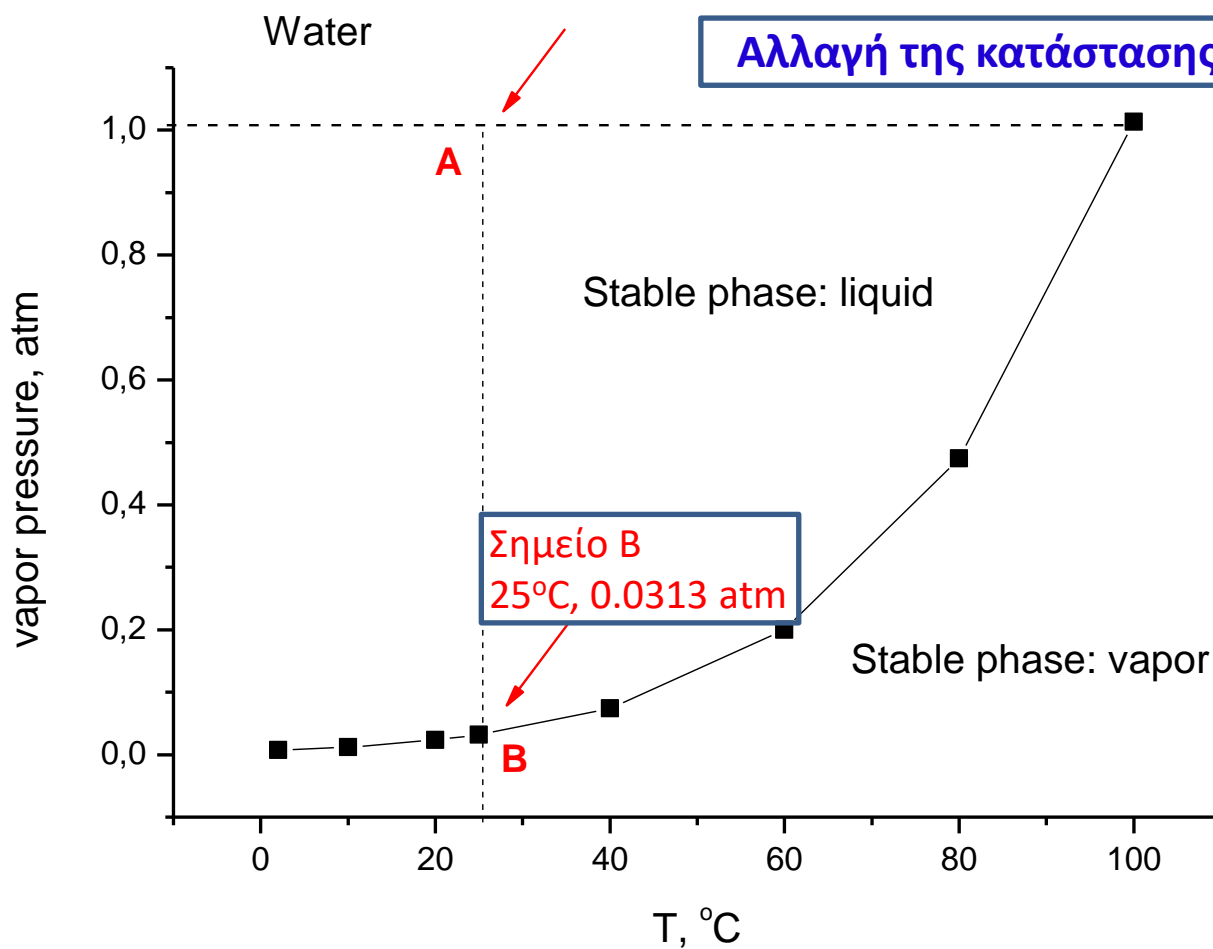


$\Delta G^0_{298} = \int_1^{0.0313} v dp$



Ωστόσο, με χρήση ενός θερμοδυναμικού δρόμου, μπορούμε να βρούμε την Ελεύθερη Ενέργεια σχηματισμού του  $\text{H}_2\text{O}(l)$ , στους  $25^\circ\text{C}$  &  $1\text{ atm}$

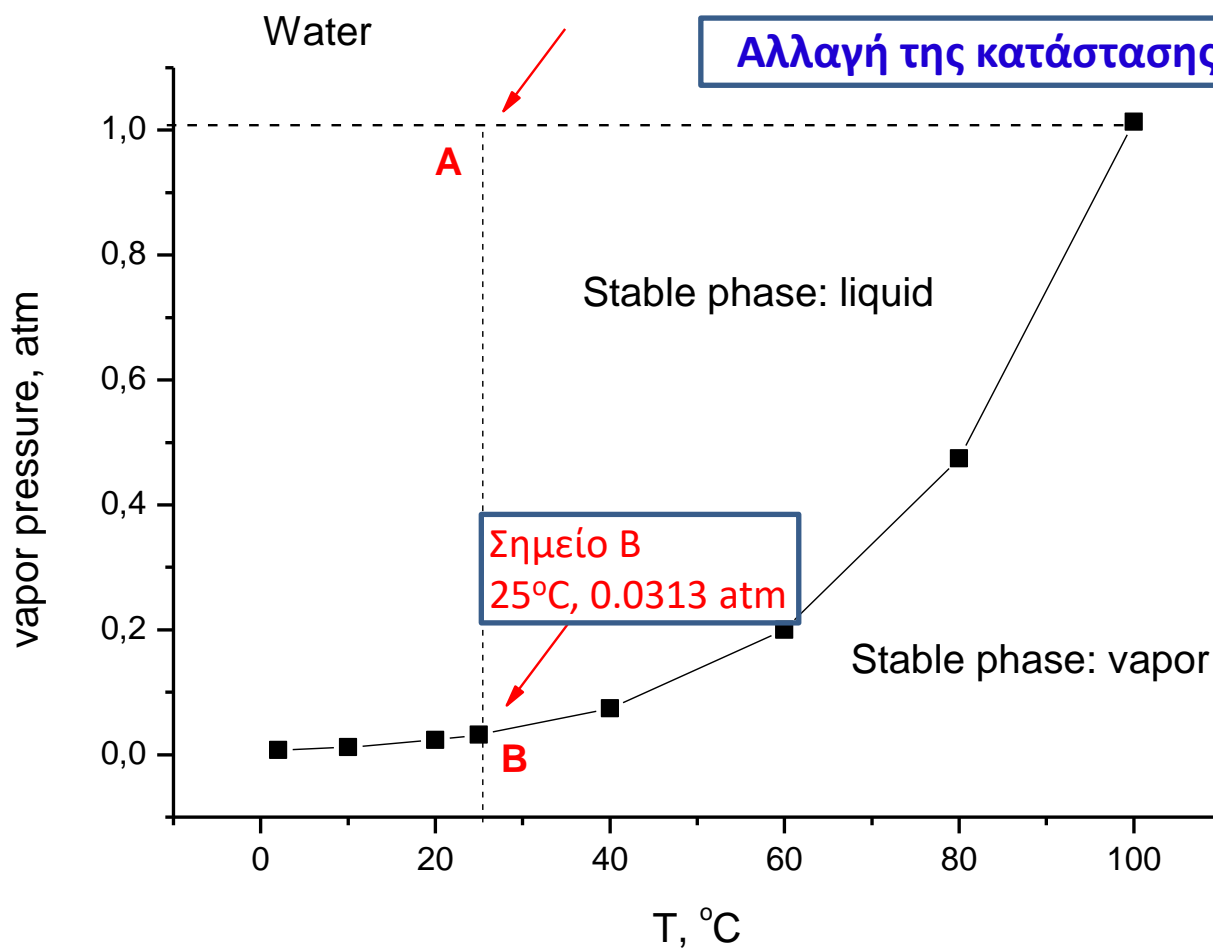
- (1)  $\text{H}_2(g) + 1/2\text{O}_2(g) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(g, 1\text{ atm})$   $\Delta G_{298}^0 = -228221\text{ J mol}^{-1}$
- (2)  $\text{H}_2\text{O}(g, 1\text{ atm}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(g, 0.0313\text{ atm})$   $\Delta G_{298}^0 = \int_1^{0.0313} v dp$
- (3)  $\text{H}_2\text{O}(g, 0.0313\text{ atm}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(l, 0.0313\text{ atm})$   $\Delta G_{298}^0 = 0$  (ισορροπία)



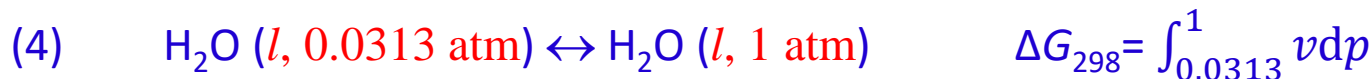
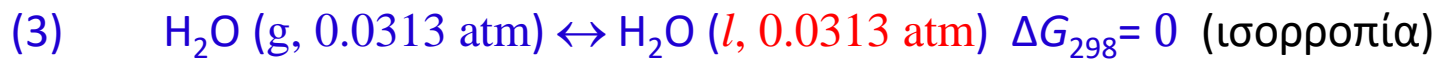
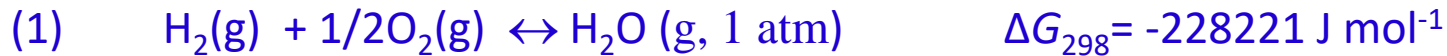
Ωστόσο, με χρήση ενός θερμοδυναμικού δρόμου, μπορούμε να βρούμε την Ελεύθερη Ενέργεια σχηματισμού του  $\text{H}_2\text{O}(l)$ , στους 25°C & 1 atm

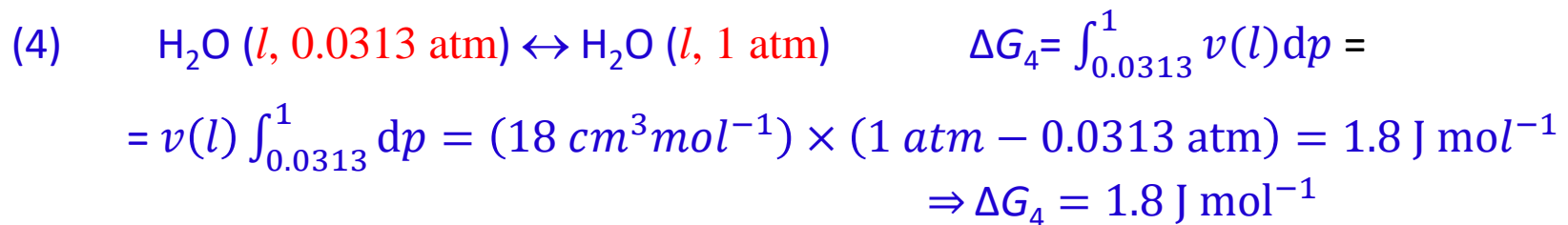
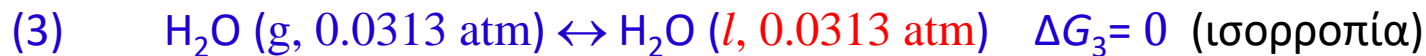
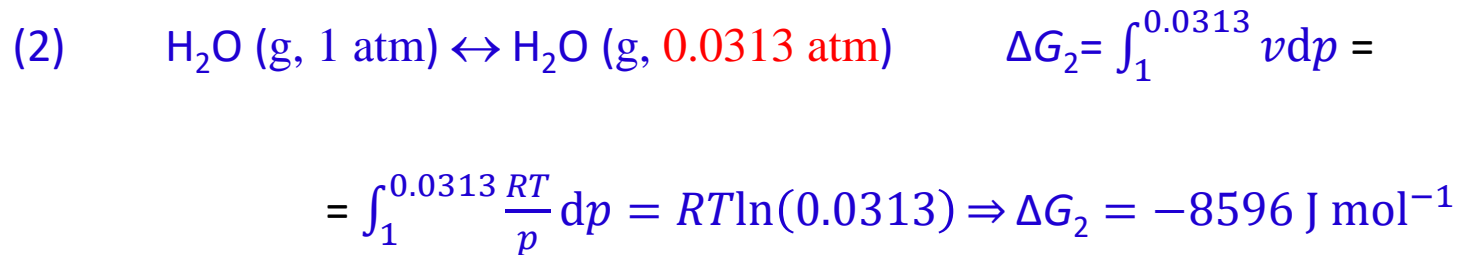
- (1)  $\text{H}_2(g) + 1/2\text{O}_2(g) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(g, 1 \text{ atm})$   $\Delta G^0_{298} = -228221 \text{ J mol}^{-1}$
- (2)  $\text{H}_2\text{O}(g, 1 \text{ atm}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(g, 0.0313 \text{ atm})$   $\Delta G^0_{298} = \int_1^{0.0313} v dp$
- (3)  $\text{H}_2\text{O}(g, 0.0313 \text{ atm}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(l, 0.0313 \text{ atm})$   $\Delta G^0_{298} = 0$  (ισορροπία)
- (4)  $\text{H}_2\text{O}(l, 0.0313 \text{ atm}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(l, 1 \text{ atm})$   $\Delta G^0_{298} = \int_{0.0313}^1 v dp$





Ωστόσο, με χρήση ενός θερμοδυναμικού δρόμου, μπορούμε να βρούμε την Ελεύθερη Ενέργεια σχηματισμού του  $\text{H}_2\text{O}(l)$ , στους  $25^\circ\text{C}$  &  $1\text{ atm}$

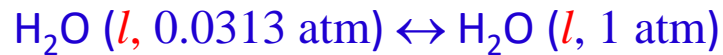
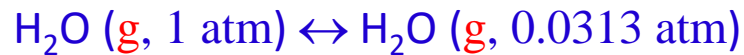




Η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού του  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

**Παρατήρηση/υπενθύμιση:**

Η επίδραση της πίεσης στο χημικό δυναμικό (και στην ελεύθερη ενέργεια) μιας ουσίας σε συμπυκνωμένη μορφή **είναι αμελητέα**



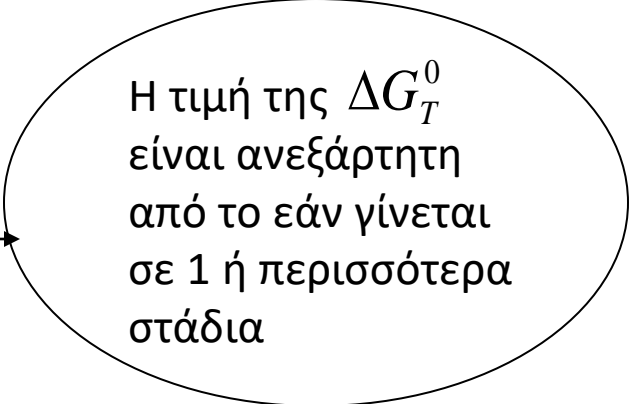
$$\Delta G = -8596 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G = 1.8 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\mu_{l,s}(p, T) = \mu_{l,s}^0(T) \quad (11)$$

## Προσθετικότητα πρότυπων θερμοδυναμικών συναρτήσεων σχηματισμού 1/7

Θεωρούμε τώρα μια πιο σύνθετη αντίδραση:



Η τιμή της  $\Delta G_T^0$   
είναι ανεξάρτητη  
από το εάν γίνεται  
σε 1 ή περισσότερα  
στάδια

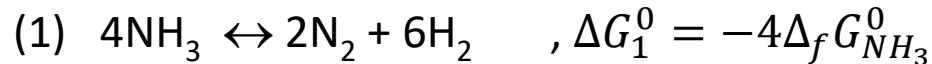
## Προσθετικότητα πρότυπων θερμοδυναμικών συναρτήσεων σχηματισμού 2/7

Θεωρούμε τώρα μια πιό σύνθετη αντίδραση:



Η τιμή της  $\Delta G_T^0$   
είναι ανεξάρτητη  
από το εάν γίνεται  
σε 1 ή περισσότερα  
στάδια

Αναλύουμε την εξεταζόμενη αντίδραση με βάση τις αντιδράσεις σχηματισμού/διάσπασης:



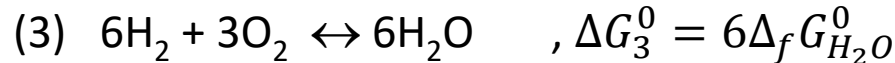
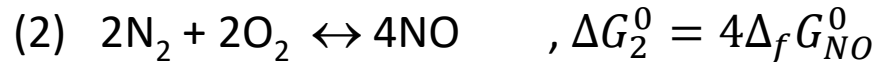
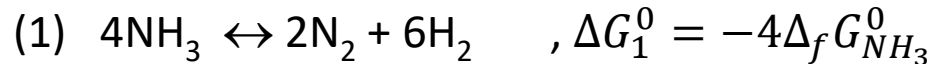
## Προσθετικότητα πρότυπων θερμοδυναμικών συναρτήσεων σχηματισμού 3/7

Θεωρούμε τώρα μια πιό σύνθετη αντίδραση:



Η τιμή της  $\Delta G_T^0$   
είναι ανεξάρτητη  
από το εάν γίνεται  
σε 1 ή περισσότερα  
στάδια

Αναλύουμε την εξεταζόμενη αντίδραση με βάση τις αντιδράσεις σχηματισμού/διάσπασης:



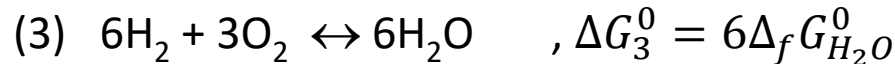
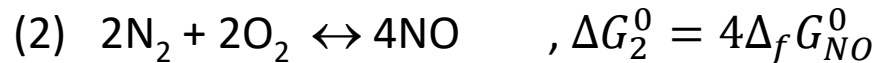
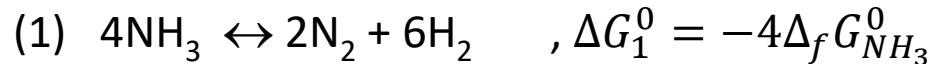
## Προσθετικότητα πρότυπων θερμοδυναμικών συναρτήσεων σχηματισμού 4/7

Θεωρούμε τώρα μια πιό σύνθετη αντίδραση:



Η τιμή της  $\Delta G_T^0$   
είναι ανεξάρτητη  
από το εάν γίνεται  
σε 1 ή περισσότερα  
στάδια

Αναλύουμε την εξεταζόμενη αντίδραση με βάση τις αντιδράσεις σχηματισμού/διάσπασης:



Άρα, για τη συνολική διεργασία, προκύπτει με άθροιση:

$$\Delta G_T^0 = -4\Delta_f G_{\text{NH}_3}^0 + 4\Delta_f G_{\text{NO}}^0 + 6\Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}}^0$$



$$\Delta G_T^0 = \sum \nu_i (\Delta_f G_T^0)_i \quad (12)$$

## Προσθετικότητα πρότυπων θερμοδυναμικών συναρτήσεων σχηματισμού 5/7

αρα τα  $\Delta G_T^0$  και  $K_p$  υπολογίζονται από τις πρότυπες ελεύθερες ενέργειες σχηματισμού των ενώσεων που βρίσκονται καταχωρημένες στη βιβλιογραφία (Θερμοδυναμικοί Πίνακες)

$$\Delta G_T^0 = \sum \nu_i (\Delta_f G_T^0)_i \quad (12) \quad \text{και} \quad \Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \quad (6)$$

Αντίστοιχα, για την ενθαλπία :  $\Delta H_T^0$   $\Delta H_T^0 = \sum \nu_i (\Delta_f H_T^0)_i \quad (13)$



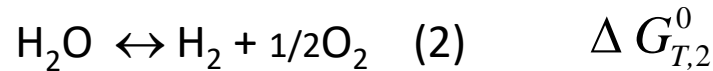
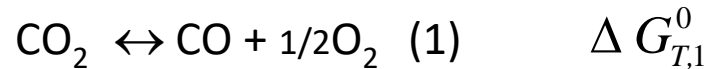
## Προσθετικότητα πρότυπων θερμοδυναμικών συναρτήσεων σχηματισμού 6/7

Η αλγεβρική προσθετικότητα που περιγράφηκε **ισχύει και για συνδυασμούς οποιωνδήποτε άλλων αντιδράσεων**, πέραν δηλ. των αντιδράσεων σχηματισμού

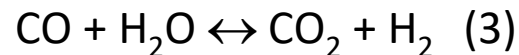


Π.χ.

Έστω ότι, σε κάποια κοινή  $T$ , γνωρίζουμε τις  $\Delta G_T^0$  των εξής αντιδράσεων:



και ζητείται, στην ίδια  $T$ , η  $\Delta G_T^0$  της αντίδρασης:



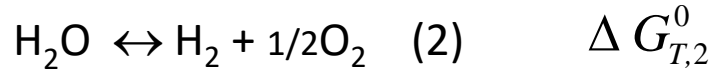
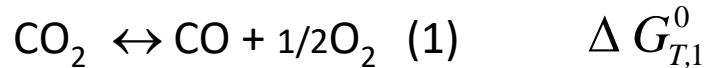
## Προσθετικότητα πρότυπων θερμοδυναμικών συναρτήσεων σχηματισμού 7/7

Η αλγεβρική προσθετικότητα που περιγράφηκε **ισχύει και για συνδυασμούς οποιωνδήποτε άλλων αντιδράσεων**, πέραν δηλ. των αντιδράσεων σχηματισμού

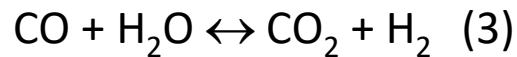


Π.χ.

Έστω ότι, σε κάποια κοινή  $T$ , γνωρίζουμε τις  $\Delta G_T^0$  των εξής αντιδράσεων:

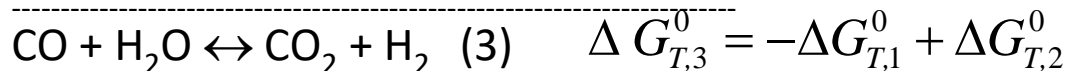
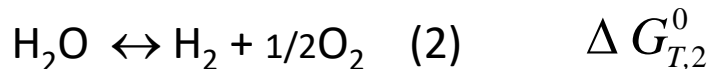
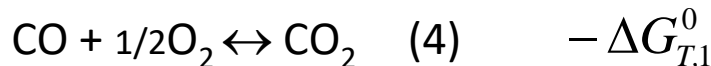


και ζητείται, στην ίδια  $T$ , η  $\Delta G_T^0$  της αντίδρασης:



**Μέθοδος:**

Αντιστρέφουμε την (1) και την προσθέτουμε με τη (2)



**Παράδειγμα 1:** Η σταθερά ισορροπίας για τη σύνθεση της αμμωνίας στους 298 K σύμφωνα με την αντίδραση  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$  είναι:  $K_p = 6.03 \times 10^5$ .  
Βρείτε την τιμή της στους 500 K. Δίνεται:  $\Delta_f H_{298}^0[\text{NH}_3(\text{g})] = -46.1 \text{ kJ mol}^{-1}$

Λύση: εδώ γνωρίζουμε την τιμή της  $K_p$  σε μια  $T$  και την  $\Delta H$  (μπορούμε να τη βρούμε άμεσα) :



**Παράδειγμα 1:** Η σταθερά ισορροπίας για τη σύνθεση της αμμωνίας στους 298 K σύμφωνα με την αντίδραση  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$  είναι:  $K_p = 6.03 \times 10^5$ .  
Βρείτε την τιμή της στους 500 K. Δίνεται:  $\Delta_f H_{298}^0[\text{NH}_3(\text{g})] = -46.1 \text{ kJ mol}^{-1}$

Λύση: εδώ γνωρίζουμε την τιμή της  $K_p$  σε μια  $T$  και την  $\Delta H$  (μπορούμε να τη βρούμε άμεσα) :



$$\Delta H_{298}^0 = 2\Delta_f H_{298}^0[\text{NH}_3(\text{g})] = 2 \times (-46.1 \text{ kJ mol}^{-1}) = -92.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$


**Παράδειγμα 1:** Η σταθερά ισορροπίας για τη σύνθεση της αμμωνίας στους 298 K σύμφωνα με την αντίδραση  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$  είναι:  $K_p = 6.03 \times 10^5$ . Βρείτε την τιμή της στους 500 K. Δίνεται:  $\Delta_f H_{298}^0[\text{NH}_3(\text{g})] = -46.1 \text{ kJ mol}^{-1}$

Λύση: εδώ γνωρίζουμε την τιμή της  $K_p$  σε μια  $T$  και την  $\Delta H$  (μπορούμε να τη βρούμε άμεσα) :



$$\Delta H_{298}^0 = 2\Delta_f H_{298}^0[\text{NH}_3(\text{g})] = 2 \times (-46.1 \text{ kJ mol}^{-1}) = -92.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \ln \frac{K_{p,500}}{K_{p,298}} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{500 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right)$$


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


$$\Rightarrow \ln K_{p,500} - \ln K_{p,298} = -\frac{-92200 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left( \frac{1}{500 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right)$$

$$\Rightarrow K_{p,500} = 0.178$$

Σχόλιο: η σταθερά ισορροπίας μειώνεται δραστικά με αύξηση της  $T$  σε αυτή την εξώθερμη αντίδραση.

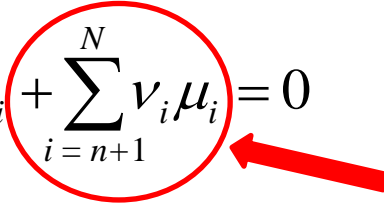
# Χημική ισορροπία σε ετερογενείς αντιδράσεις

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

$$0 = \sum_i^N \nu_i \mu_i \quad (1)$$


Αναφέρεται σε όλα τα συστατικά ανεξαρτήτως της φυσικής τους κατάστασης (s, l, g)

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

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


υγρά και στερεά

# Χημική ισορροπία σε ετερογενείς αντιδράσεις

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

$$0 = \sum_i^N \nu_i \mu_i \quad (1)$$

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

Αναφέρεται σε **όλα** τα  
 συστατικά ανεξαρτήτως της  
 φυσικής τους κατάστασης (s, l, g)

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

υγρά και στερεά

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

Ορίζουμε τη μερική σταθερά ισορροπίας:

$$K'_p \equiv \prod_{i=1}^n p_i^{\nu_i}$$

# Χημική ισορροπία σε ετερογενείς αντιδράσεις

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

$$0 = \sum_i^N \nu_i \mu_i \quad (1)$$

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

Αναφέρεται σε **όλα** τα  
 συστατικά ανεξαρτήτως της  
 φυσικής τους κατάστασης (s, l, g)

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

υγρά και στερεά

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

Ορίζουμε τη μερική σταθερά ισορροπίας:

$$K'_p \equiv \prod_{i=1}^n p_i^{\nu_i}$$

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



$$-RT \ln K'_p = \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i^0 + \sum_{i=n+1}^N \nu_i \mu_i \quad (14)$$

Πιέσεις *μόνο*  
των *αερίων*

Πρότυπα χημικά  
δυναμικά των *αερίων*  
σε θερμοκρασία  $T$

Χημικά δυναμικά *στερεών/υγρών*  
στις  $p, T$  του συστήματος

$$(11) \mu_i \approx \mu_i^0 \quad i = n+1, \dots, N \Rightarrow$$

Τα δύο αθροίσματα στο β' μέλος της (14)  
μπορούν τώρα να ενωθούν

Μόνο τα αέρια συστατικά συνεισφέρουν όρο " $\ln p_i$ ", ο οποίος «πακετάρεται» μέσα στην έκφραση της σταθεράς ισορροπίας!

$$-RT \ln K'_p = \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i^0 + \sum_{i=n+1}^N \nu_i \mu_i \quad (14)$$

Πιέσεις *μόνο* των αερίων

Πρότυπα χημικά δυναμικά των αερίων σε θερμοκρασία  $T$

Χημικά δυναμικά στερεών/υγρών στις  $p, T$  του συστήματος

$$(11) \mu_i \approx \mu_i^0 \quad i = n+1, \dots, N \Rightarrow$$

Τα δύο αθροίσματα στο β' μέλος της (14) μπορούν τώρα να ενωθούν

Μόνο τα αέρια συστατικά συνεισφέρουν όρο " $\mu_i$ ", ο οποίος «πακετάρεται» μέσα στην έκφραση της σταθεράς ισορροπίας!

(6.β)

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

Πιέσεις *μόνο* των αερίων

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

$$K'_p = f(T) \quad (15)$$

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

$$(6.β) \quad \Delta G^0 = -RT \ln K'_p$$

$$\sum v_i \mu_i^0 \equiv \Delta G^0 = -RT \ln K'_p$$

$$\ln K'_p = -\frac{1}{RT} \sum v_i \mu_i^0$$

$$\frac{d \ln K'_p}{dT} = -\frac{1}{R} \sum v_i \frac{d \left( \frac{\mu_i^0}{T} \right)}{dT}$$

Πιέσεις *μόνο*  
των *αερίων* στην  
 $K'_p$

$$\frac{d \left( \frac{\mu_i^0}{T} \right)}{dT} = -\frac{h_i}{T^2}$$

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

$$\frac{d \ln K'_p}{dT} = \frac{1}{RT^2} \sum v_i h_i$$

(15)

$$\frac{d \ln K'_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

$$\Delta H^0 = \sum v_i \Delta_f H_i^0$$

$\Delta_f H_i^0$  όλων των  
συστατικών  
μέσα στο  
«άθροισμα»

$$(6), (6.β) \quad -RT \ln K_p = \sum v_i \mu_i^0 \equiv \Delta G_T^0$$

$$(7), (15) \quad \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Η αντίδραση ευνοείται θερμοδυναμικά όταν:

$$\Delta G_{298}^0 < 0$$

Ακόμα όμως και εάν:  $\Delta G_{298}^0 \gg 0$

$$\Rightarrow K_p \ll 1$$

**Μπορεί**, με κατάλληλη επιλογή συνθηκών  $T, p$  η αντίδραση να γίνει και μάλιστα με καλή απόδοση

Επίδραση της **αύξης** της  $T$  στην  $K_p$  :

- σε **ενδόθερμες** αντιδράσεις,  $-\Delta H < 0$ : εάν  $\Delta T > 0 \Rightarrow$  **αύξηση** στην  $K_p$
- σε **εξώθερμες** αντιδράσεις,  $-\Delta H > 0$ : εάν  $\Delta T > 0 \Rightarrow$  **μείωση** στην  $K_p$

Επίδραση της **αύξης** της  $p$  στην απόδοση:

- σε αντιδράσεις όπου  $\sum v_i < 0$ : εάν  $\Delta p > 0 \Rightarrow$  **αύξηση** της απόδοσης
- σε αντιδράσεις όπου  $\sum v_i > 0$ : εάν  $\Delta p > 0 \Rightarrow$  **μείωση** της απόδοσης

$$K_y = p^{-\sum v_i} K_p \quad (10)$$

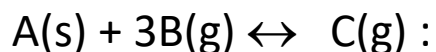
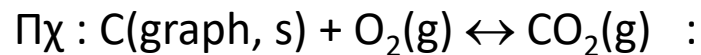
Ανεξάρτητη της  $p$

$$\sum v_i$$

Αλγεβρικό άθροισμα στοιχειομετρικών συντελεστών **των αερίων συστατικών μόνο**

Ωστόσο, η  $K_y$ , εξαρτάται από την ολική πίεση μέσω του όρου  $p^{-\sum v_i}$

Αρκεί:  $\sum v_i \neq 0$



$$K_y = p^{-\sum v_i} K_p \quad (10)$$

Ανεξάρτητη της  $p$

Ωστόσο, η  $K_y$ , εξαρτάται από την ολική πίεση μέσω του όρου  $p^{-\sum v_i}$

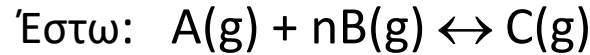
Αρκεί:  $\sum v_i \neq 0$

$$\sum v_i$$

Αλγεβρικό άθροισμα στοιχειομετρικών συντελεστών **των αερίων συστατικών μόνο**



Μέγιστη μερική πίεση προϊόντος αέριας αντίδρασης υπό  $p_{ολ} = \text{σταθ}$



$$K_p = \frac{p_C}{p_A \cdot p_B^n} \Rightarrow p_C = K_p \cdot p_A \cdot p_B^n \quad (16)$$

$$\text{Επίσης: } p_A + p_B + p_C = p = \text{σταθ} \quad (17)$$

Για να έχουμε μέγιστη πίεση του προϊόντος, δηλ.  $p_C = \text{max}$

$$\frac{\partial p_C}{\partial p_A} = 0 \xrightarrow{(16)} K_p \left[ p_B^n + p_A \cdot n p_B^{n-1} \frac{\partial p_B}{\partial p_A} \right] = 0 \quad (18)$$

$$\text{Όμως, από την (17): } p_C = p - p_A - p_B \Rightarrow \frac{\partial p_C}{\partial p_A} = -1 - \frac{\partial p_B}{\partial p_A} = 0 \Rightarrow \frac{\partial p_B}{\partial p_A} = -1 \quad (19)$$

$$(18), (19) \Rightarrow p_B^n - p_A \cdot n p_B^{n-1} = 0 \Rightarrow p_B = n p_A$$

**Παράδειγμα 2:** Υπολογίστε τη σύσταση του αερίου μείγματος  $\text{CO}_2$  και  $\text{CO}$  που σχηματίζεται όταν αέριο  $\text{CO}_2$  περνά πάνω από γραφίτη στους  $850^\circ\text{C}$ . Η ολική πίεση των αερίων είναι  $10 \text{ atm}$ . Δεδομένα:

$$\Delta_f G_{1123}^0(\text{CO}_2) = -312670 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_{1123}^0(\text{CO}) = -229743 \text{ J mol}^{-1}$$

Λύση: μας δίνεται ότι

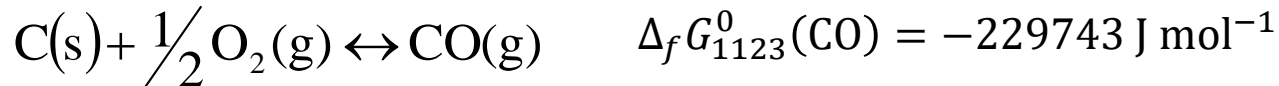
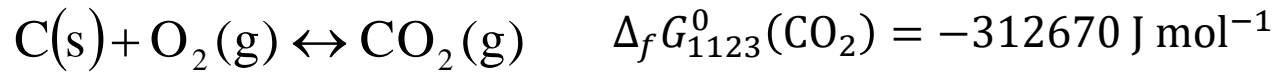


**Παράδειγμα 2:** Υπολογίστε τη σύσταση του αερίου μείγματος  $\text{CO}_2$  και  $\text{CO}$  που σχηματίζεται όταν αέριο  $\text{CO}_2$  περνά πάνω από γραφίτη στους  $850^\circ\text{C}$ . Η ολική πίεση των αερίων είναι  $10 \text{ atm}$ . Δεδομένα:

$$\Delta_f G_{1123}^0(\text{CO}_2) = -312670 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_{1123}^0(\text{CO}) = -229743 \text{ J mol}^{-1}$$

Λύση: μας δίνεται ότι



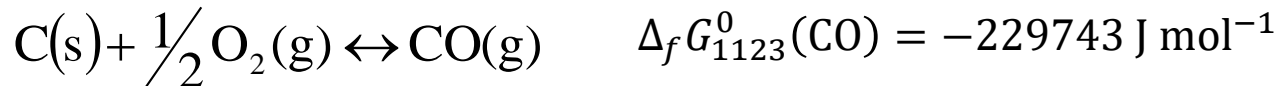
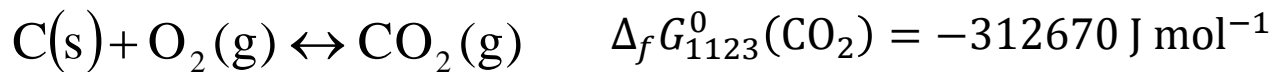
Η αντίδραση που εξετάζουμε είναι:



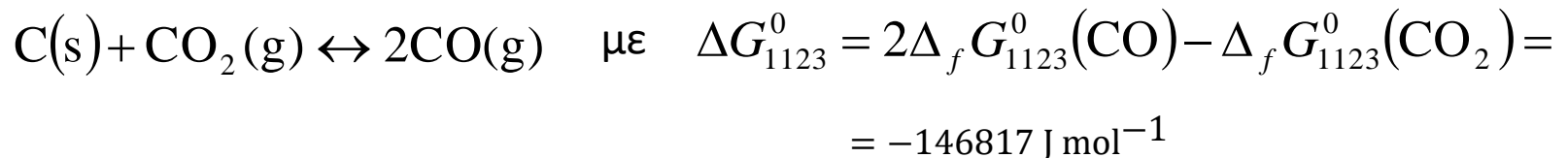
**Παράδειγμα 2:** Υπολογίστε τη σύσταση του αερίου μείγματος CO<sub>2</sub> και CO που σχηματίζεται όταν αέριο CO<sub>2</sub> περνά πάνω από γραφίτη στους 850°C. Η ολική πίεση των αερίων είναι 10 atm. Δεδομένα:

$$\Delta_f G_{1123}^0(\text{CO}_2) = -312670 \text{ J mol}^{-1} \qquad \Delta_f G_{1123}^0(\text{CO}) = -229743 \text{ J mol}^{-1}$$

Λύση: μας δίνεται ότι



Η αντίδραση που εξετάζουμε είναι:



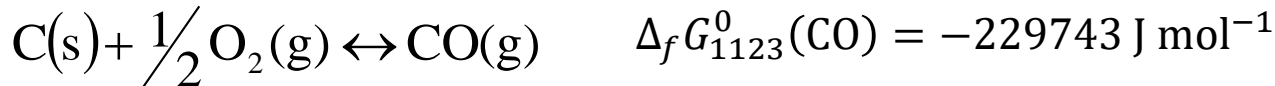
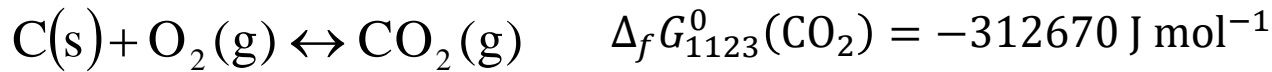
$$\text{αρα} \quad \Delta G_{1123}^0 = -RT \ln K_p \Rightarrow K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G_{1123}^0}{RT}\right) = 6.75 \times 10^6$$

**Παράδειγμα 2:** Υπολογίστε τη σύσταση του αερίου μείγματος  $\text{CO}_2$  και  $\text{CO}$  που σχηματίζεται όταν αέριο  $\text{CO}_2$  περνά πάνω από γραφίτη στους  $850^\circ\text{C}$ . Η ολική πίεση των αερίων είναι  $10 \text{ atm}$ . Δεδομένα:

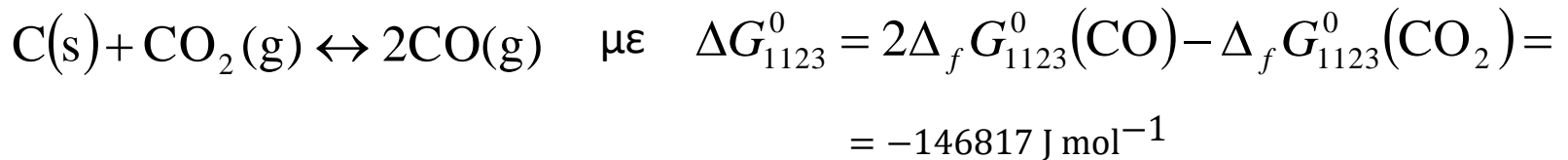
$$\Delta_f G_{1123}^0(\text{CO}_2) = -312670 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_{1123}^0(\text{CO}) = -229743 \text{ J mol}^{-1}$$

Λύση: μας δίνεται ότι



Η αντίδραση που εξετάζουμε είναι:



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

(10)  $K_y = p^{-\sum v_i} K_p \quad \mu\epsilon \quad \left\{ \begin{array}{l} p = 10 \text{ atm} \\ \sum v_i = 2 - 1 = 1 \end{array} \right.$

**μόνο των αερίων** →

$$K_y = 6.75 \times 10^5$$

Θα βρούμε τώρα τη σύσταση:



	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$
αρχικά mol	1	
αντιδρούν	$a$	
παράγονται		$2a$
στην ισορροπία	$1-a$	$2a$

Σύνολο mol  
στην ισορροπία

$1+a$

Καθότι ξεκινάμε από καθαρό  $\text{CO}_2$ , υποθέτουμε ότι ξεκινάμε από 1 mole

Θα βρούμε τώρα τη σύσταση:



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

Σύνολο mol  
στην ισορροπία  $1+a$

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

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

αρα η σύσταση θα είναι περίπου 100% CO

Θα επιλέξουμε την  
αποδεκτή λύση:  
 $0 < a < 1$

**Παράδειγμα 3:** Θεωρούμε την αντίδραση:  $A(g) + 2B(g) \xrightleftharpoons{500\text{ K}} C(g)$  με

$$\Delta G_{500}^0 = 41870 \text{ J mol}^{-1}$$

Έστω ότι αρχικά έχουμε 1 mol A και 2 mol B. Υπολογίστε για ποιες τιμές της **συνολικής πίεσης** θα έχετε 0.01, 0.1 και 0.5 mol C(g) στην ισορροπία.

**Παράδειγμα 3:** Θεωρούμε την αντίδραση:  $A(g) + 2B(g) \xrightleftharpoons{500\text{ K}} C(g)$  με

$$\Delta G_{500}^0 = 41870 \text{ J mol}^{-1}$$

Έστω ότι αρχικά έχουμε 1 mol A και 2 mol B. Υπολογίστε για ποιες τιμές της **συνολικής πίεσης** θα έχετε 0.01, 0.1 και 0.5 mol C(g) στην ισορροπία.

Λύση: έστω ότι έχουμε  $\alpha$  mol C(g) στην ισορροπία

$$\Delta G_{500}^0 = 41870 \text{ J mol}^{-1} = -RT \ln K_p \Rightarrow K_p = \frac{P_C}{P_A P_B^2} = 4.2 \times 10^{-5}$$

**Παράδειγμα 3:** Θεωρούμε την αντίδραση:  $A(g) + 2B(g) \xrightleftharpoons{500\text{ K}} C(g)$  με

$$\Delta G_{500}^0 = 41870 \text{ J mol}^{-1}$$

Έστω ότι αρχικά έχουμε 1 mol A και 2 mol B. Υπολογίστε για ποιες τιμές της **συνολικής πίεσης** θα έχετε 0.01, 0.1 και 0.5 mol C(g) στην ισορροπία.

Λύση: έστω ότι έχουμε  $\alpha$  mol C(g) στην ισορροπία

$$\Delta G_{500}^0 = 41870 \text{ J mol}^{-1} = -RT \ln K_p \Rightarrow K_p = \frac{P_C}{P_A P_B^2} = 4.2 \times 10^{-5}$$

	A	B	C
αρχικά mol	1	2	
αντιδρούν	$\alpha$	$2\alpha$	
παράγονται			$\alpha$
στην ισορροπία	$1-\alpha$	$2-2\alpha$	$\alpha$
Σύνολο mol:		$3-2\alpha$	

$$K_y = \frac{y_C}{y_A y_B^2} = \frac{\alpha(3-2\alpha)^2}{4(1-\alpha)^3}$$




$$K_y = p^{-\sum v_i} K_p = p^2 K_p = p^2 \times 4.2 \times 10^{-5}$$

και

$$\frac{a(3-2a)^2}{4(1-a)^3} = 4.2 \times 10^{-5} p^2$$

- Για  $\alpha = 0.01$  βρίσκουμε  $p = 23.4 \text{ atm}$
- Για  $\alpha = 0.1$  βρίσκουμε  $p = 80 \text{ atm}$
- Για  $\alpha = 0.5$  βρίσκουμε  $p = 309 \text{ atm}$

  
50% απόδοση παρόλο που η  $K_p$  έχει πολύ μικρή τιμή

**Παράδειγμα 4**: Θεωρούμε την αντίδραση:  $2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 3C(g) + 2D(g)$

Έστω ότι αρχικά έχουμε 1 mol A, 2 mol B και 1 mol D . Η πίεση μέσα στο δοχείο της αντίδρασης είναι 2 atm. Το τελικό μείγμα στην ισορροπία περιείχε 0.9 mol C (μαζί με ποσότητες A, B και D). Να υπολογιστεί η σταθερά χημικής ισορροπίας,  $K_p$ .

**Παράδειγμα 4:** Θεωρούμε την αντίδραση:  $2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 3C(g) + 2D(g)$

Έστω ότι αρχικά έχουμε 1 mol A, 2 mol B και 1 mol D . Η πίεση μέσα στο δοχείο της αντίδρασης είναι 2 atm. Το τελικό μείγμα στην ισορροπία περιείχε 0.9 mol C (μαζί με ποσότητες A, B και D). Να υπολογιστεί η σταθερά χημικής ισορροπίας,  $K_p$ .

Λύση: Καταστρώνουμε τον παρακάτω Πίνακα

	A	B	C	D
Αρχικά mol	1	2		1
Μεταβολές (σύμφωνα με τη στοιχειομετρία)				
Στην ισορροπία			0.9	
Σύνολο moles στην ισορροπία:				

**Παράδειγμα 4:** Θεωρούμε την αντίδραση:  $2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 3C(g) + 2D(g)$

Έστω ότι αρχικά έχουμε 1 mol A, 2 mol B και 1 mol D . Η πίεση μέσα στο δοχείο της αντίδρασης είναι 2 atm. Το τελικό μείγμα στην ισορροπία περιείχε 0.9 mol C (μαζί με ποσότητες A, B και D). Να υπολογιστεί η σταθερά χημικής ισορροπίας,  $K_p$ .

Λύση: Καταστρώνουμε τον παρακάτω Πίνακα



	A	B	C	D
Αρχικά mol	1	2		1
Μεταβολές (σύμφωνα με τη στοιχειομετρία)	-0.6	-0.3	0.9	0.6
Στην ισορροπία	0.4	1.7	0.9	1.6
Σύνολο moles στην ισορροπία:	4.6			

Από τα στοιχεία του Πίνακα:

$$y_A = \frac{0.4}{4.6} = 0.087 \quad y_B = \frac{1.7}{4.6} = 0.37 \quad y_C = \frac{0.9}{4.6} = 0.196 \quad y_D = \frac{1.6}{4.6} = 0.348$$

Άρα 
$$K_y = \frac{(y_D)^2 \cdot (y_C)^3}{(y_A)^2 \cdot (y_B)} = 0.326$$

Για την αντίδραση:  $2A(g) + B(g) \longleftrightarrow 3C(g) + 2D(g)$

$$\sum \nu_i = 2$$

(10) 
$$K_y = p^{-\sum \nu_i} K_p \Rightarrow K_p = K_y \cdot p^{\sum \nu_i} = (0.326) \times 2^2 = 1.304$$

Αδιάστατη πίεση

## Μελέτη Περίπτωσης 1 – Η διεργασία της φρύξης του γαληνίτη

1/5

PbS (s)



Ζητείται η σταθερά χημικής ισορροπίας,  $K_p$ , στους 800 K

Θα χρειαστούμε θερμοδυναμικά δεδομένα, ( $\Delta G$  &  $\Delta H$  σχηματισμού και θερμοχωρητικότητες)

### A. Θερμοδυναμικές συναρτήσεις σχηματισμού

	$\Delta_f G_{298}^0, \text{cal mol}^{-1}$	$\Delta_f H_{291}^0, \text{cal mol}^{-1}$
SO <sub>2</sub> (g)	-69600	-70920
PbO(s)	-44900	-52060
PbS(s)	-18000	-22300

**B. Θερμοχωρητικότητες**

$$O_2(g): c_p[O_2(g)] = 6.148 + 3.102 \times 10^{-3}T - 9.23 \times 10^{-7}T^2, \text{ cal mol}^{-1} K^{-1}$$

$$SO_2(g): c_p[SO_2(g)] = 11.895 + 1.089 \times 10^{-3}T - 2.642 \times 10^{-5}T^2, \text{ cal mol}^{-1} K^{-1}$$

$$c_p[PbO(s)] \cong c_p[PbS(s)] = 12.8 \text{ cal mol}^{-1} K^{-1}$$

Από τα δεδομένα των  $\Delta_f G^0$  θα βρούμε την  $\Delta G^0$  της αντίδρασης σε  $T = 298 \text{ K}$ , καθώς και την  $K_p$  στους  $298 \text{ K}$



$$(12) \quad \Delta G_T^0 = \sum \nu_i (\Delta_f G_T^0)_i$$

$$\Delta G_{298}^0 = (-69600 \text{ cal mol}^{-1}) + (-44900 \text{ cal mol}^{-1}) - (-18000 \text{ cal mol}^{-1}) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta G_{298}^0 = -96500 \text{ cal mol}^{-1}$$



$$\ln K_{p,298} = 163$$
$$K_{p,298} = 6 \times 10^{70}$$

Για να βρούμε τώρα την  $K_{p,800}$  θα χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση του van't Hoff

$$\frac{d \ln K'_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (15)$$

όπου θα λάβουμε υπόψη την εξάρτηση της  $\Delta H^0$  από τη θερμοκρασία, μέσω των θερμοχωρητικοτήτων:

$$\frac{d\Delta H}{dT} \equiv \frac{d}{dT} \left( \sum v_i h_i \right) = \sum v_i c_{p_i}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta H}{dT} = & \left( 11.895 - \frac{3}{2} \times 6.148 \right) + \left( 1.089 - \frac{3}{2} \times 3.102 \right) \times 10^{-3} T + \\ & + \frac{3}{2} \times 9.23 \times 10^{-7} T^2 - 2.642 \times 10^5 T^{-2} + 12.8 - 12.8 \Rightarrow \end{aligned}$$

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



$$\begin{aligned} \Delta H_T - \Delta H_0 &= \left( 11.895 - \frac{3}{2} \times 6.148 \right) T + \frac{1}{2} \times \left( 1.089 - \frac{3}{2} \times 3.102 \right) \times 10^{-3} T^2 + \\ &\quad + \frac{1}{3} \times \frac{3}{2} \times 9.23 \times 10^{-7} T^3 + 2.642 \times 10^5 T^{-1} \\ &= 2.673T - 1.782 \times 10^{-3} T^2 + 4.61 \times 10^{-7} T^3 + 2.642 \times 10^5 T^{-1} \end{aligned} \quad (20)$$

Ωστόσο, για  $T=291$  K, μπορούμε να υπολογίσουμε την  $\Delta H_{291}$ :

$$\begin{aligned} \Delta H_{291}^0 &= \sum v_i \Delta_f H_i^0 = \\ &= (-70920 \text{ cal mol}^{-1}) + (-52060 \text{ cal mol}^{-1}) - (-22300 \text{ cal mol}^{-1}) \Rightarrow \\ \Delta H_{291}^0 &= -100680 \text{ cal mol}^{-1} \end{aligned}$$

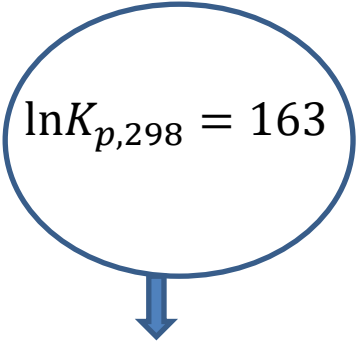
Άρα: η (20) δίνει:  $\Delta H_0 = -102230 \text{ cal mol}^{-1}$

Άρα, εισάγοντας τη συναρτησιακή εξάρτηση της  $\Delta H_T$  από την  $T$  στην εξίσωση του van't Hoff (15)



$$\frac{R \ln K'_p}{dT} = -\frac{102330}{T^2} + 2.673 \frac{1}{T} - 1.782 \times 10^{-3} + 4.61 \times 10^{-7} T + 2.642 \times 10^5 T^{-3}$$

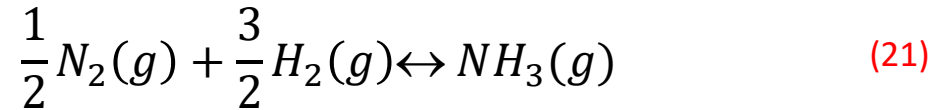
Ολοκληρώνουμε από  $T_1 = 298 \text{ K}$ ,  $\ln K_{p,298} = 163$  σε  $T_2 = 800 \text{ K}$ ,  $\ln K_{p,800} = ?$


$$R \ln K_{p,800} = 324 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$K_{p,800} = 10^{24}$$



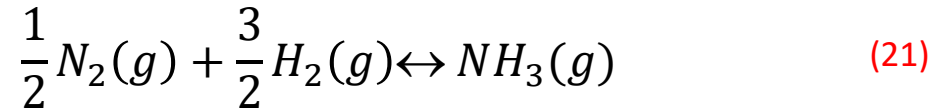
**Στόχος:** να καταδείξουμε την αναγκαιότητα χρήσης των πιητικοτήτων,  $f_i$ , αντί των μερικών πιέσεων,  $p_i$ , καθώς επίσης να κάνουμε χρήση του κανόνα Lewis & Randall



$$K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{0.5} \cdot p_{H_2}^{1.5}}$$



**Στόχος:** να καταδείξουμε την αναγκαιότητα χρήσης των πιητικοτήτων,  $f_i$ , αντί των μερικών πιέσεων,  $p_i$ , καθώς επίσης να κάνουμε χρήση του κανόνα Lewis & Randall



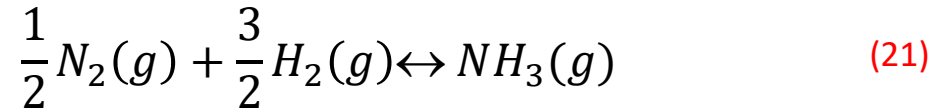
$$K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{0.5} \cdot p_{H_2}^{1.5}}$$

Πειραματικά δεδομένα για τη σύνθεση της αμμωνίας (21) σε  $T = 450^\circ C$

$p_{ολ}, atm$	10	30	50	100	300	600	1000
$10^3 \times K_p$	6.59	6.76	6.90	7.25	8.84	12.94	23.28



**Στόχος:** να καταδείξουμε την αναγκαιότητα χρήσης των πιητικοτήτων,  $f_i$ , αντί των μερικών πιέσεων,  $p_i$ , καθώς επίσης να κάνουμε χρήση του κανόνα Lewis & Randall



$$K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{0.5} \cdot p_{H_2}^{1.5}}$$

Πειραματικά δεδομένα για τη σύνθεση της αμμωνίας (21) σε  $T = 450^\circ C$

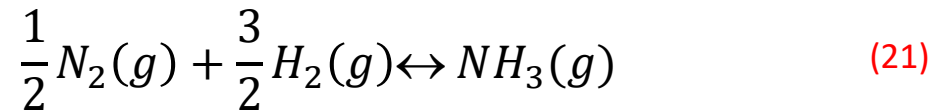
$p_{ολ}, atm$	10	30	50	100	300	600	1000
$10^3 \times K_p$	6.59	6.76	6.90	7.25	8.84	12.94	23.28



Έντονη αυξητική τάση, ιδιαίτερα για  $p_{ολ} > 100 atm$



**Στόχος:** να καταδείξουμε την αναγκαιότητα χρήσης των πιητικοτήτων,  $f_i$ , αντί των μερικών πιέσεων,  $p_i$ , καθώς επίσης να κάνουμε χρήση του κανόνα Lewis & Randall



$$K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{0.5} \cdot p_{H_2}^{1.5}}$$

Πειραματικά δεδομένα για τη σύνθεση της αμμωνίας (21) σε  $T = 450^\circ C$

$p_{ολ}, atm$	10	30	50	100	300	600	1000
$10^3 \times K_p$	6.59	6.76	6.90	7.25	8.84	12.94	23.28



Έντονη αυξητική τάση, ιδιαίτερα για  $p_{ολ} > 100 atm$

Εδώ, η πραγματική σταθερά ισορροπίας είναι η  $K_f$

$$K_f = \frac{f_{NH_3}}{f_{N_2}^{0.5} \cdot f_{H_2}^{1.5}} = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{0.5} \cdot p_{H_2}^{1.5}} \cdot \frac{\chi_{NH_3}}{\chi_{N_2}^{0.5} \cdot \chi_{H_2}^{1.5}} = K_p \cdot \frac{\chi_{NH_3}}{\chi_{N_2}^{0.5} \cdot \chi_{H_2}^{1.5}} \quad (22)$$

$$\text{Όπου: } \chi_i = \frac{f_i}{p_i}$$

Συντελεστής πιητικότητας

Εδώ, η πραγματική σταθερά ισορροπίας είναι η  $K_f$

$$K_f = \frac{f_{NH_3}}{f_{N_2}^{0.5} \cdot f_{H_2}^{1.5}} = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{0.5} \cdot p_{H_2}^{1.5}} \cdot \frac{\chi_{NH_3}}{\chi_{N_2}^{0.5} \cdot \chi_{H_2}^{1.5}} = K_p \cdot \frac{\chi_{NH_3}}{\chi_{N_2}^{0.5} \cdot \chi_{H_2}^{1.5}} \quad (22)$$

Όπου:  $\chi_i = \frac{f_i}{p_i}$

Συντελεστής πτητικότητας

**Υπόθεση/παραδοχή:** έστω ότι το πραγματικό αέριο αντιδρών μείγμα υπόκειται στον Κανόνα των Lewis & Randall

Θα ελεγχθεί  
εκ του αποτελέσματος

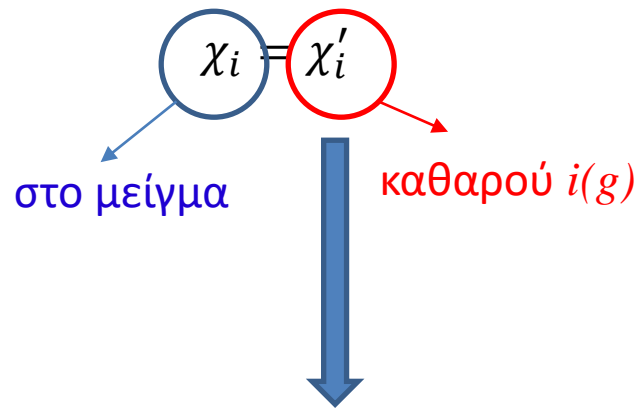
$$f_i = f_i' \cdot y_i = f_i' \cdot \frac{p_i}{p} \Rightarrow \frac{f_i}{p_i} = \frac{f_i'}{p}$$

$f_i'$ : πτητικότητα καθαρού  $i(g)$

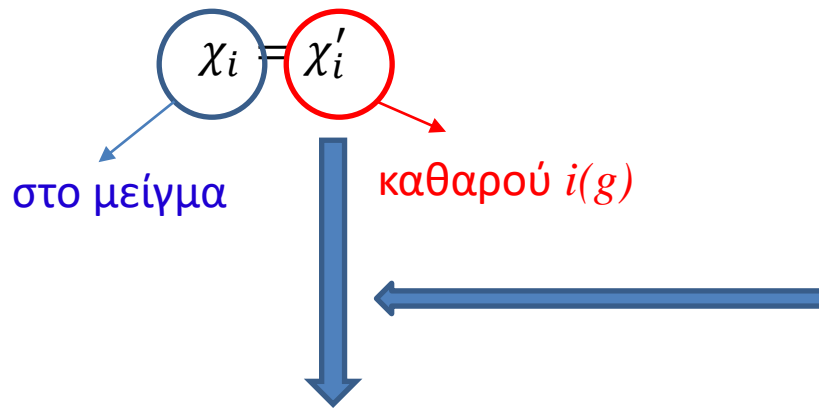
$p$ : ολική πίεση



Άρα:



Άρα:



Αρχή των Αντιστοιχών Καταστάσεων  
(*Principle of Corresponding States*)

Οι τιμές του  $\chi'_i$ , μπορούν να αναπαρασταθούν κατά προσέγγιση από την ίδια συνάρτηση των ανηγμένων μεταβλητών,  $p_r, T_r$

### Κρίσιμες σταθερές των αερίων

	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
$T_{cr}/K$	33.2	126.2	405.5
$p_{cr}/atm$	12.8	33.5	111.3

$$p_r = \frac{p}{p_{cr}}, T_r = \frac{T}{T_{cr}}$$

Θα δώσουμε ως παράδειγμα υπολογισμού την περίπτωση των 450°C και 300 atm

$$K_p = 8.84 \times 10^{-3}$$

Υπολογισμοί για  $p = 300 \text{ atm}$ ,  $T = 723 \text{ K}$

	$\text{H}_2^{(*)}$	$\text{N}_2$	$\text{NH}_3$
$T_r$			
$p_r$			
$\chi'_i$			

Θα δώσουμε ως παράδειγμα υπολογισμού την περίπτωση των 450°C και 300 atm

$$K_p = 8.84 \times 10^{-3}$$

Υπολογισμοί για  $p = 300 \text{ atm}$ ,  $T = 723 \text{ K}$

	H <sub>2</sub> (*)	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
$T_r$	17.53	5.73	1.78
$p_r$	14.4	8.95	2.69
$\chi'_i$	1.09	1.14	0.91

(\*) Για το H<sub>2</sub> :  $T_r = \frac{T}{T_{cr}+8}$ ,  $p_r = \frac{p}{p_{cr}+8}$

$$p_r = \frac{p}{p_{cr}}, T_r = \frac{T}{T_{cr}}$$

Δεδομένα από  
Βιβλιογραφία

*Newton, Industr. Engng. Chem 27,1935,302*

$$(22) \quad K_f = \frac{f_{NH_3}}{f_{N_2}^{0.5} \cdot f_{H_2}^{1.5}} = K_p \cdot \frac{\chi_{NH_3}}{\chi_{N_2}^{0.5} \cdot \chi_{H_2}^{1.5}} = (8.84 \times 10^{-3}) \cdot \frac{0.91}{1.14^{0.5} \cdot 1.09^{1.5}} = 6.6 \times 10^{-3}$$

Με ανάλογο τρόπο εκτελούμε τους υπολογισμούς και για τις άλλες τιμές της συνολικής πίεσης

Αποτελέσματα υπολογισμών της  $K_f$  για τη σύνθεση της αμμωνίας σε  $T = 450^\circ\text{C}$

$p_{\text{ολ}}, \text{ atm}$	10	30	50	100	300	600	1000
$10^3 \times K_f$	6.5	6.6	6.6	6.6	6.6	7.4	10.3



οι τιμές της  $K_f$  παραμένουν σταθερές μέχρι  $p_{\text{ολ}}=300 \text{ atm}$ .  
 Άρα η υπόθεση/παραδοχή ότι το πραγματικό αέριο αντιδρών μείγμα υπόκειται στο μοντέλο του Κανόνα των Lewis & Randall ήταν εξαιρετικά ρεαλιστική για πεδίο πιέσεων μέχρι 300 atm

## Ταυτόχρονες αντιδράσεις. Αριθμός ανεξαρτήτων αντιδράσεων

Μέχρι τώρα: εξετάζαμε συστήματα όπου συνέβαινε **μια** στοιχειομετρική δράση

$$0 = \sum v_i M_i$$

Δυνατότητα να καθορίζουμε/εκφράζουμε τις αλλαγές στις ποσότητες όλων των ουσιών μέσω μίας μεταβλητής, πχ  $\xi$

$$\frac{dn_a}{v_a} = \frac{dn_b}{v_b} = \dots = \frac{dn_i}{v_i} = d\xi \Rightarrow dn_i = v_i d\xi$$

Στοιχειομετρικοί συντελεστές

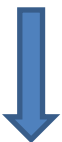
Σε συστήματα όμως όπου: λαμβάνουν χώρα **περισσότερες της μιας** στοιχειομετρικές δράσεις



Απαιτείται η γνώση **του αριθμού των ανεξαρτήτων χημικών αντιδράσεων**

Μια απλή **μέθοδος** για τον προσδιορισμό αυτού του αριθμού ανεξάρτητων αντιδράσεων συνίσταται στα ακόλουθα βήματα:

- **1.** καθορίζουμε ποιες χημικές ενώσεις είναι παρούσες στο σύστημα
- **2.** γράφουμε, υπό μορφή εξισώσεων, τις σχέσεις από τις οποίες προκύπτουν όλες οι ενώσεις από τα άτομα που τις αποτελούν
- **3.** Συνδυάζουμε τις εξισώσεις έτσι ώστε να απαλειφθούν τα ελεύθερα άτομα, τα οποία δεν είναι παρόντα στο σύστημα.



Το αποτέλεσμα είναι:

ο ελάχιστος αριθμός των ανεξάρτητων χημικών αντιδράσεων,  $R$ , που είναι αρκετές για να αναπαρασταθεί η στοιχειομετρία.

Είναι ένα πρόβλημα μαθηματικής απαλοιφής

Η διαδικασία αυτή οδηγεί όχι μόνο στον αριθμό,  $R$ , αλλά και σε ένα σετ ισάριθμων ανεξάρτητων αντιδράσεων

Θα γνωρίσουμε τη μεθοδολογία μέσω ενός παραδείγματος

Έστω ότι ζητάμε να βρούμε πόσες (και ποιες) είναι οι ανεξάρτητες χημικές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν οι ενώσεις  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  και  $H_2$

1. Οι ενώσεις που είναι παρούσες στο σύστημα είναι καθορισμένες από την εκφώνηση.
2. Γράφουμε τις εξισώσεις με βάση τις οποίες προκύπτουν οι ενώσεις από τα άτομα από τα οποία αποτελούνται.



Οι εξ. (1)-(5) δεν είναι χημικές αντιδράσεις, ούτε και έχουν οποιαδήποτε σχέση με αυτές που αποκαλέσαμε «αντιδράσεις σχηματισμού»

$\Delta_f H_i^0$ ,  $\Delta_f G_i^0$  κλπ

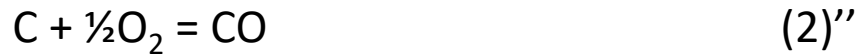


3. Απαλείφουμε τώρα τα άτομα που δεν είναι παρόντα στο σύστημα.

α) Έτσι, π.χ., με χρήση της (1) απαλείφουμε το O από τις υπόλοιπες:



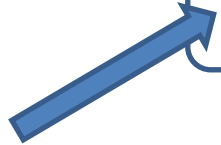
β) με χρήση της (4) απαλείφουμε το H από τις υπόλοιπες:



γ) με χρήση της (2) απαλείφουμε το C από τις υπόλοιπες:

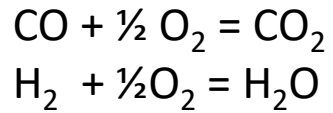


$R = 2$



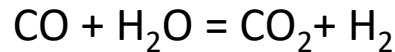
Μη περαιτέρω αναγωγίμο σετ.

Ανεξάρτητες αντιδράσεις που περιέχουν τις 5 ουσίες



**Σχόλιο:** το συγκεκριμένο σετ ανεξαρτήτων αντιδράσεων που λαμβάνεται, εξαρτάται γενικά από τη σειρά με την οποία γίνονται οι απαλοιφές

Επιπλέον: πχ η (πολύ σημαντική) αντίδραση WGS (water-gas shift) :




δεν είναι ανεξάρτητη του ζεύγους στο οποίο καταλήξαμε, διότι απλούστατα προκύπτει από έναν συνδυασμό τους!

**Σύνοψη:** Οι  $N = 5$  ενώσεις που είναι παρούσες στο σύστημά μας συνδέονται με  $R = 2$  ανεξάρτητες χημικές αντιδράσεις.

Αυτό, καθιστά τον αριθμό των ανεξαρτήτων **συστατικών** ίσο με

$$C = N - R = 3$$

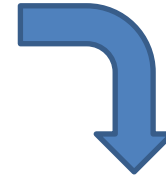

$$C = N - R$$

Αριθμός ανεξάρτητων συστατικών.

Είναι ο ελάχιστος αριθμός συστατικών που είναι απαραίτητος  
ώστε να παρασκευαστεί οποιοδήποτε μείγμα των  $N$  ενώσεων μέσω  $R$   
ανεξάρτητων χημικών αντιδράσεων

## Συνθήκες Ισορροπίας για Ταυτόχρονες **Ανεξάρτητες** Χημικές Αντιδράσεις

Όταν είχαμε **μία** στοιχειομετρική δράση  
στο Σύστημά μας

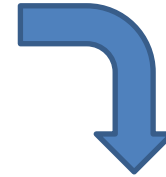


$$dn_i = \nu_i d\xi$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

## Συνθήκες Ισορροπίας για Ταυτόχρονες **Ανεξάρτητες** Χημικές Αντιδράσεις

Όταν είχαμε **μία** στοιχειομετρική δράση  
στο Σύστημά μας



$$dn_i = \nu_i d\xi$$

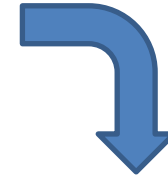
$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_a dn_a + \dots + \mu_i dn_i = -SdT + Vdp + (\nu_a \mu_a + \dots + \nu_i \mu_i) d\xi$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum \nu_i \mu_i$$

## Συνθήκες Ισορροπίας για Ταυτόχρονες **Ανεξάρτητες** Χημικές Αντιδράσεις

Όταν είχαμε **μία** στοιχειομετρική δράση στο Σύστημά μας



$$dn_i = \nu_i d\xi$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_a dn_a + \dots + \mu_i dn_i = -SdT + Vdp + (\nu_a \mu_a + \dots + \nu_i \mu_i) d\xi$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$$

$$= \sum \nu_i \mu_i$$



$$\sum \nu_i \mu_i = 0$$

Γενική Συνθήκη  
Ισορροπίας

Ελαχιστοποίηση G  
στην ισορροπία

Ας δούμε τώρα τι γίνεται όταν έχουμε **περισσότερες από μία** στοιχειομετρικές δράσεις στο Σύστημά μας. Θα παρουσιάσουμε ένα παράδειγμα:

Θα θεωρήσουμε ένα Σύστημα στο οποίο είναι παρούσες οι ενώσεις

**CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH και C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>**

Ας δούμε τώρα τι γίνεται όταν έχουμε **περισσότερες από μία** στοιχειομετρικές δράσεις στο Σύστημά μας. Θα παρουσιάσουμε ένα παράδειγμα:

Θα θεωρήσουμε ένα Σύστημα στο οποίο είναι παρούσες οι ενώσεις



### Εύρεση ανεξαρτήτων αντιδράσεων:

1. Αρχικά, γράφουμε τις εξισώσεις με βάση τις οποίες προκύπτουν οι ενώσεις από τα άτομα από τα οποία αποτελούνται:





3. Απαλείφουμε τώρα τα άτομα που δεν είναι παρόντα στο σύστημα.

α) με χρήση της (1) απαλείφουμε τον C από τις υπόλοιπες:



3. Απαλείφουμε τώρα τα άτομα που δεν είναι παρόντα στο σύστημα.

α) με χρήση της (1) απαλείφουμε τον C από τις υπόλοιπες:



β) με χρήση της (2) απαλείφουμε το H από τις υπόλοιπες:



3. Απαλείφουμε τώρα τα άτομα που δεν είναι παρόντα στο σύστημα.

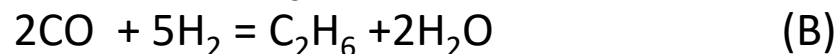
α) με χρήση της (1) απαλείφουμε τον C από τις υπόλοιπες:



β) με χρήση της (2) απαλείφουμε το H από τις υπόλοιπες:



γ) με χρήση της (3)'' απαλείφουμε το O :



$R = 2$

Μη περαιτέρω αναγωγίμο σετ.

Ανεξάρτητες αντιδράσεις που περιέχουν τις 5 ουσίες

Στο εξεταζόμενο Σύστημα έχουμε :

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_{CO}dn_{CO} + \mu_{H_2}dn_{H_2} + \mu_{H_2O}dn_{H_2O} + \mu_{CH_3OH}dn_{CH_3OH} + \mu_{C_2H_6}dn_{C_2H_6}$$

$R = 2$

μόνο δυο από τα  $dn_i$  είναι ανεξάρτητα.

Στο εξεταζόμενο Σύστημα έχουμε :

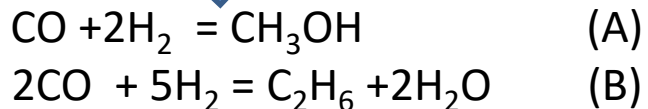
$$dG = -SdT + Vdp + \mu_{CO}dn_{CO} + \mu_{H_2}dn_{H_2} + \mu_{H_2O}dn_{H_2O} + \mu_{CH_3OH}dn_{CH_3OH} + \mu_{C_2H_6}dn_{C_2H_6}$$

$$R = 2$$

μόνο δυο από τα  $dn_i$  είναι ανεξάρτητα.

Οι μεταβολές στον αριθμό των moles των συστατικών CO, H<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O μπορούν να εκφραστούν συναρτήσει των μεταβολών στον αριθμό των moles των CH<sub>3</sub>OH και C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, ως εξής:

$$\begin{aligned} \text{Πχ για το CO: (A) } -dn_{CO} &= dn_{CH_3OH} \\ \text{(B) } -\frac{dn_{CO}}{2} &= dn_{C_2H_6} \end{aligned}$$



$$dn_{CO} = -dn_{CH_3OH} - 2dn_{C_2H_6}$$

Στο εξεταζόμενο Σύστημα έχουμε :

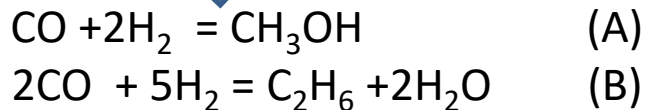
$$dG = -SdT + Vdp + \mu_{CO}dn_{CO} + \mu_{H_2}dn_{H_2} + \mu_{H_2O}dn_{H_2O} + \mu_{CH_3OH}dn_{CH_3OH} + \mu_{C_2H_6}dn_{C_2H_6}$$

$$R = 2$$

μόνο δυο από τα  $dn_i$  είναι ανεξάρτητα.

Οι μεταβολές στον αριθμό των moles των συστατικών CO, H<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O μπορούν να εκφραστούν συναρτήσει των μεταβολών στον αριθμό των moles των CH<sub>3</sub>OH και C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, ως εξής:

$$\begin{aligned} \text{Πχ για το CO: (A) } -dn_{CO} &= dn_{CH_3OH} \\ \text{(B) } -\frac{dn_{CO}}{2} &= dn_{C_2H_6} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} dn_{CO} &= -dn_{CH_3OH} - 2dn_{C_2H_6} \\ dn_{H_2} &= -2dn_{CH_3OH} - 5dn_{C_2H_6} \\ dn_{H_2O} &= 2dn_{C_2H_6} \end{aligned}$$

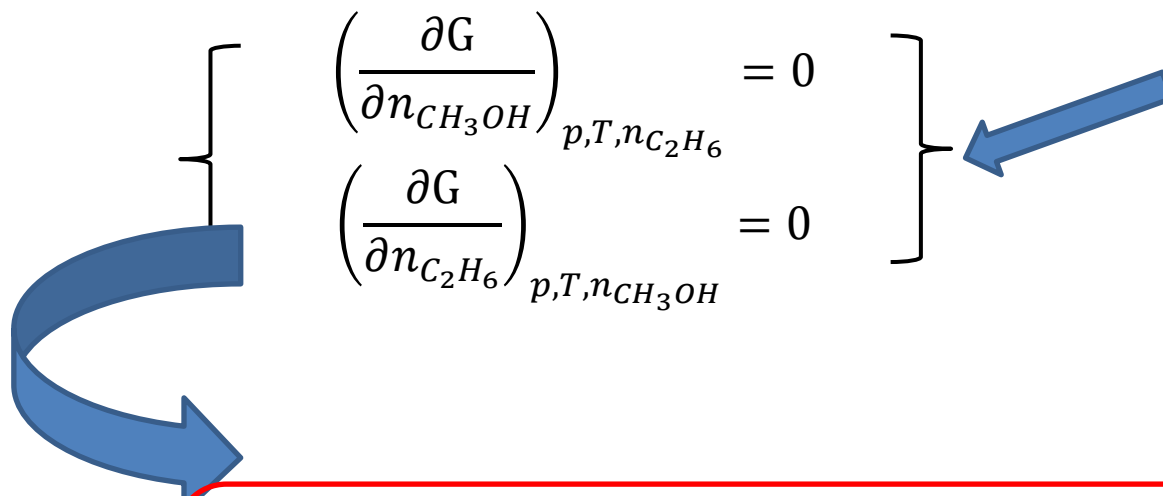
Άρα, η ανωτέρω σχέση της dG γίνεται:

$$dG = -SdT + Vdp + (\mu_{CH_3OH} - \mu_{CO} - 2\mu_{H_2})dn_{CH_3OH} + \\ + (\mu_{C_2H_6} + 2\mu_{H_2O} - 2\mu_{CO} - 5\mu_{H_2})dn_{C_2H_6}$$

Άρα, η ανωτέρω σχέση της  $dG$  γίνεται:

$$dG = -SdT + Vdp + (\mu_{CH_3OH} - \mu_{CO} - 2\mu_{H_2})dn_{CH_3OH} + \\ + (\mu_{C_2H_6} + 2\mu_{H_2O} - 2\mu_{CO} - 5\mu_{H_2})dn_{C_2H_6}$$

Άρα, οι Συνθήκες Ισορροπίας υπό ( $p, T$ ) σταθερά διαμορφώνονται:


$$\left. \begin{aligned} \left( \frac{\partial G}{\partial n_{CH_3OH}} \right)_{p,T,n_{C_2H_6}} &= 0 \\ \left( \frac{\partial G}{\partial n_{C_2H_6}} \right)_{p,T,n_{CH_3OH}} &= 0 \end{aligned} \right\}$$

Οι μεταβολές  $dn_{CH_3OH}$  και  $dn_{C_2H_6}$  είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους

$$\mu_{CH_3OH} - \mu_{CO} - 2\mu_{H_2} = 0$$

$$\mu_{C_2H_6} + 2\mu_{H_2O} - 2\mu_{CO} - 5\mu_{H_2} = 0$$

Συνθήκες ισορροπίας για τις 2 ανεξάρτητες χημικές αντιδράσεις



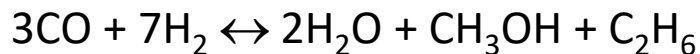
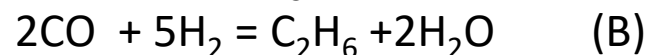
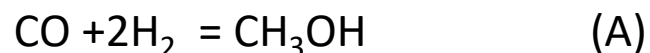
Άρα, σε ένα Σύστημα με  $R$  ανεξάρτητες αντιδράσεις, υπάρχουν  $R$  ανεξάρτητες Συνθήκες Ισορροπίας της μορφής:

$$\sum v_i \mu_i = 0$$

και  $R$  ανεξάρτητες σταθερές ισορροπίας

Σχόλιο: Οι  $\Delta G$  αντιδράσεων που προκύπτουν ως γραμμικοί συνδυασμοί άλλων αντιδράσεων υπολογίζονται με τον αντίστοιχο γραμμικό συνδυασμό:

Πχ. Η αντίδραση :  $3\text{CO} + 7\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6$   
προκύπτει με άθροιση των (A) και (B):



$$\text{Άρα: } \Delta G^0_{\text{T}} = \Delta G^0_{\text{T,A}} + \Delta G^0_{\text{T,B}} \quad \text{και}$$

$$K_p = K_{p,A} \cdot K_{p,B}$$