



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Αειφορικής Γεωργίας
Γεωπονική Σχολή

Γενική – Ανόργανη Χημεία

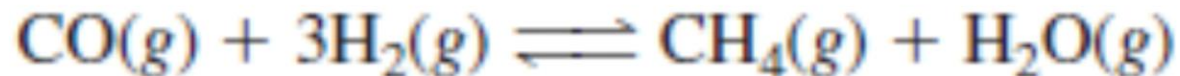
➤ **ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ:** Περιγραφή Χημικής ισορροπίας, Χρήση Σταθεράς Ισορροπίας, Αρχή Le Chatelier, Ελεύθερη Ενέργεια και Σταθερές Ισορροπίας

Αντιστρεπτές αντιδράσεις

Αντιδράσεις οι οποίες φαίνεται να σταματούν πριν να ολοκληρωθούν λέμε ότι είναι αντιστρεπτές. Σε αυτές τα αρχικά αντιδρώντα σχηματίζουν προϊόντα και κατόπιν τα προϊόντα αντιδρούν και σχηματίζουν ξανά τα αρχικά αντιδρώντα.

Λαμβάνουν χώρα δύο αντιδράσεις.

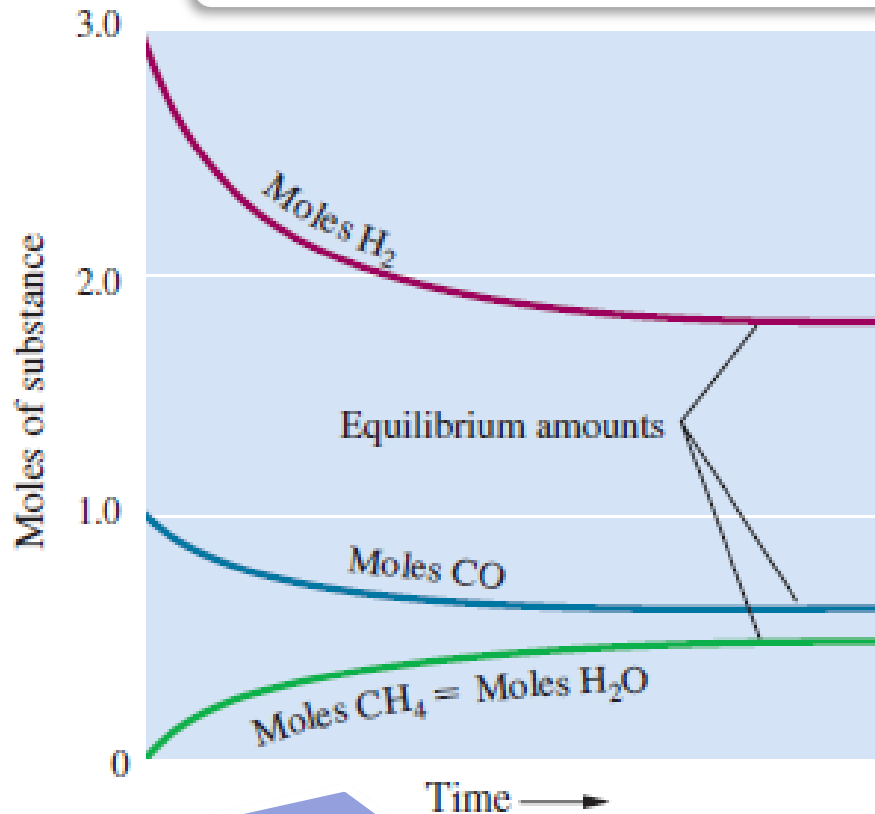
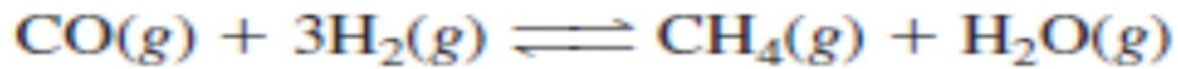
Το τελικό αποτέλεσμα είναι μίγμα αντιδρώντων και προϊόντων



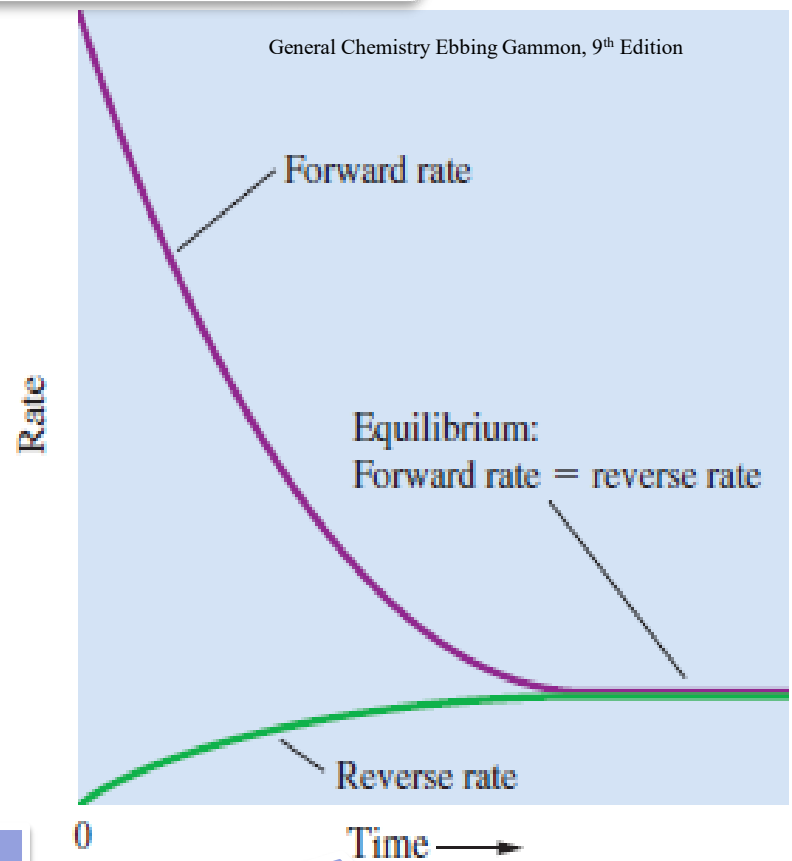
Χημική ισορροπία

- Τελικά σχηματίζεται μίγμα αντιδρώντων και προϊόντων σε δυναμική ισορροπία η οποία συνίσταται από μια αντίδραση από αριστερά προς τα δεξιά και μια αντίδραση από δεξιά προς τα αριστερά.
- Οι αντιδράσεις και των από αριστερά προς δεξιά και από δεξιά προς αριστερά λαμβάνουν χώρα με την ίδια ταχύτητα.

Χημική ισορροπία είναι η κατάσταση στην οποία το μίγμα μιας αντίδρασης φθάνει, όταν η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά εξισωθεί με την ταχύτητα της αντίθετης αντίδρασης.



Αρχικά: 1,000 mol CO & 3,000 mol H₂
Θέση ισορροπίας: ποσότητες ουσιών σταθεροποιούνται



Αρχικά: Ταχύτητα προς τα δεξιά μεγάλη και η αντίθετη μηδέν
Ισορροπία: ταχύτητες ίσες

Σταθερά ισορροπίας

Έστω η γενική αντίδραση



- **Έκφραση της σταθεράς ισορροπίας μιας αντίδρασης:**

Κλάσμα με αριθμητή το γινόμενο των γραμμομοριακών συγκεντρώσεων των προϊόντων και παρονομαστή το γινόμενο των γραμμομοριακών συγκεντρώσεων των αντιδρώντων στη θέση ισορροπίας. Η κάθε συγκέντρωση είναι υψωμένη σε δύναμη ίση με τον αντίστοιχο αριθμητικό συντελεστή στην ισοσταθμισμένη χημική εξίσωση

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

- **Σταθερά ισορροπίας K_c**

Η αριθμητική τιμή της έκφρασης ισορροπίας

- **Νόμος δράσης των μαζών**

Η σχέση η οποία ορίζει πως οι τιμές έκφρασης της K_c είναι σταθερές για συγκεκριμένη αντίδραση, σε συγκεκριμένη T για οποιεσδήποτε συγκεντρώσεις αντιδρώντων χρησιμοποιηθούν.

Η σταθερά ισορροπίας K_c είναι:

- ανεξάρτητη από τα στάδια στα οποία πραγματοποιείται η αντίδραση,
- εξαρτώμενη από τα αρχικά και τελικά προϊόντα
- εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία

Για τη σταθερά ισορροπίας K_c ισχύει ότι:

- μεγάλη τιμή $K_c \Rightarrow$ η αντίδραση προχωρά πολύ προς την κατεύθυνση της συμπλήρωσης
- Μικρή τιμή $K_c \Rightarrow$ μικρό ποσό δράσης προς τα δεξιά

Ομογενείς και ετερογενείς αντιδράσεις

- Ετερογενής είναι η ισορροπία της οποίας όλα τα συστατικά δεν βρίσκονται στην ίδια φάση



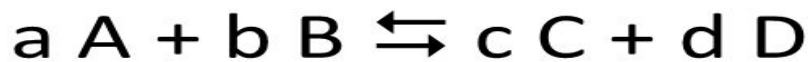
- Ομογενής ονομάζεται όταν όλα τα συστατικά βρίσκονται στην ίδια φάση



s:	solid στερεά
g:	gas αέρια
l:	liquid υγρά
aq:	aqueous εφυδατωμένα

Έστω η συμπύκνωση των υδρατμών στην ατμόσφαιρα

- Αν η συμπύκνωση των υδρατμών γίνεται απευθείας από την αέρια φάση ομογενής η αντίδραση, (αέρια μόνο).
- Αν γίνεται σε στερεό η αντίδραση ετερογενής, (στερεά και αέρια).



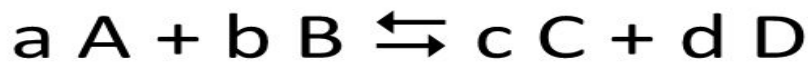
Η γενική μορφή στην οποία παραλείπονται οι συγκεντρώσεις των καθαρών στερεών και υγρών

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

Προϊόντα
Αντιδρώντα

Οι συγκεντρώσεις σε mol / L

Είδος Αντί-δρασης	Παράδειγμα χημικής εξίσωσης	Μορφή της K_C (ή αλλιώς K_{eq})
Ιοντισμός νερού	$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$	$K_w = [H_3O^+][OH^-]$
Ιοντισμός οξέος	$HCl(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$	$K_a = \frac{[H_3O^+][Cl^-]}{[HCl]}$
Ιοντισμός Βάσης	$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$	$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$



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

Προϊόντα
 Αντιδρώντα

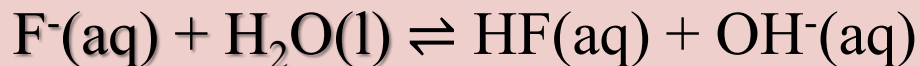
Η γενική μορφή στην οποία παραλείπονται οι συγκεντρώσεις των καθαρών στερεών και υγρών

Είδος
Αντί-
δρασης

Παράδειγμα χημικής εξίσωσης

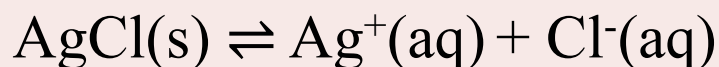
Μορφή της K_C (ή
αλλιώς K_{eq})

Υδρόλυση



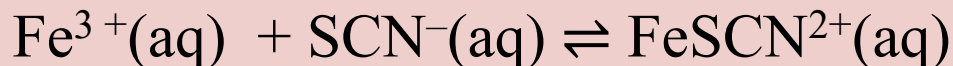
$$K_h = \frac{[HF][OH^-]}{[F^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

Γινόμενο
Διαλυτό-
τητας



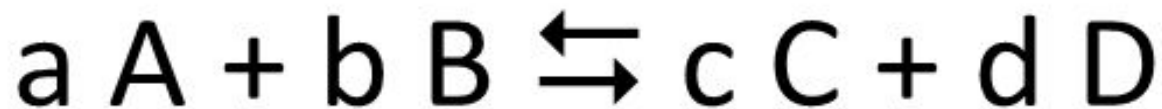
$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

Σχηματι-
σμός



$$K_f = \frac{[FeSCN^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]}$$

Συμπλόκου



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

← Προϊόντα
 ← Αντιδρώντα

Σταθερά χημικής
ισορροπίας K_{eq} ή K_c

Γινόμενο Q_c

Οι τιμές συγκεντρώσεων στο Q_c δεν
είναι αναγκαστικά αυτές της
ισορροπίας

Σχέση Q_c και K_c

Αντίδραση

Εάν $Q_c > K_c$

Η αντίδραση προχωρά
προς τα αριστερά

Εάν $Q_c < K_c$

Η αντίδραση προχωρά
προς τα δεξιά

Εάν $Q_c = K_c$

Το μίγμα της αντίδρασης,
βρίσκεται σε ισορροπία

Σταθερά ισορροπίας K_p

- Σε περίπτωση που στην κατάσταση ισορροπίας όλα τα συστατικά βρίσκονται σε αέρια φάση γράφουμε τη σταθερά ισορροπίας σε συνάρτηση με τις μερικές πιέσεις των αερίων
- Η μερική πίεση αερίου είναι ανάλογη με τη συγκέντρωσή του



$$K_p = \frac{(P_\Gamma)^\gamma (P_\Delta)^\delta}{(P_A)^\alpha (P_B)^\beta}$$

Με βάση και τη σχέση $n/V = P/R.T$

$$K_p = K_c (RT)^{(n_\gamma + n_\delta - n_\alpha - n_\beta)}$$

Η μεταβολή των ορισμένων συνθηκών μιας αντίδρασης οδηγεί σε αύξηση ή μείωση της απόδοσης κάποιου προϊόντος

Οι συνθήκες που επηρεάζουν την απόδοση προϊόντος είναι οι:

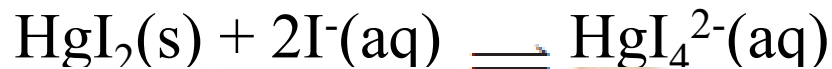
- **Μεταβολή συγκέντρωσης** → Μέσω απομάκρυνσης προϊόντος ή προσθήκης αντιδρώντος
- **Μεταβολή μερικής πίεσης αερίων αντιδρώντων ή προϊόντων** → Μέσω μεταβολής όγκου
- **Μεταβολή θερμοκρασίας**

Οι καταλύτες δεν μεταβάλλουν τη θέση ισορροπίας, μεταβάλλουν όμως την ταχύτητα σχηματισμού ενός προϊόντος άρα επηρεάζουν το αποτέλεσμα.

Αρχή Le Châtelier

Όταν σε ένα σύστημα που βρίσκεται σε χημική ισορροπία μεταβληθούν οι συνθήκες θερμοκρασίας πίεσης ή συγκέντρωσης, η ισορροπία του συστήματος διαταράσσεται, με αποτέλεσμα τη μετατόπισή της προς εκείνη την κατεύθυνση που τείνει να αναιρέσει τη μεταβολή.

Επίδραση μεταβολής συγκέντρωσης



General Chemistry Ebbing Gammon, 9th Edition



Μεσαίο Ποτήρι:
μίγμα ισορροπίας
Πορτοκαλέρυθρο
ίζημα HgI_2 σε
ισορροπία με
άχρωμα ιόντα I^- και
ωχροκίτρινα ιόντα
 HgI_4^{2-}

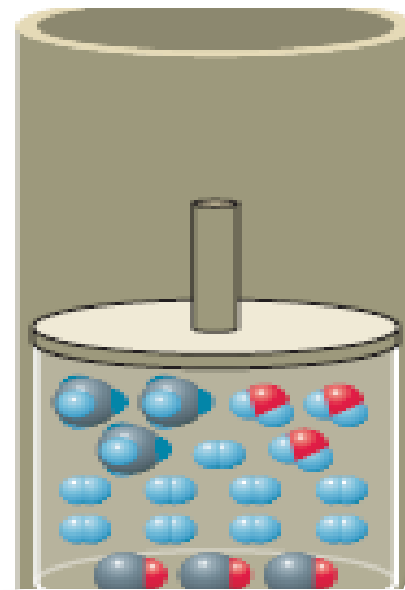
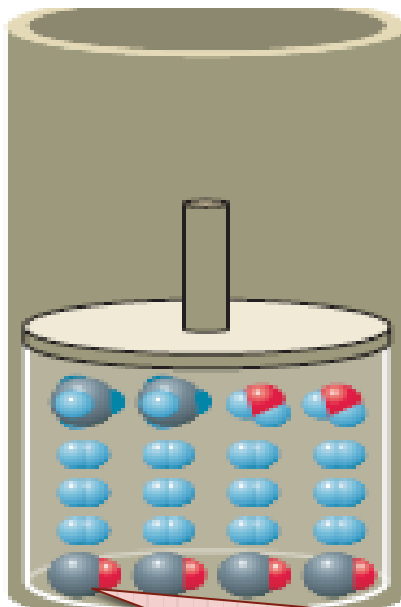
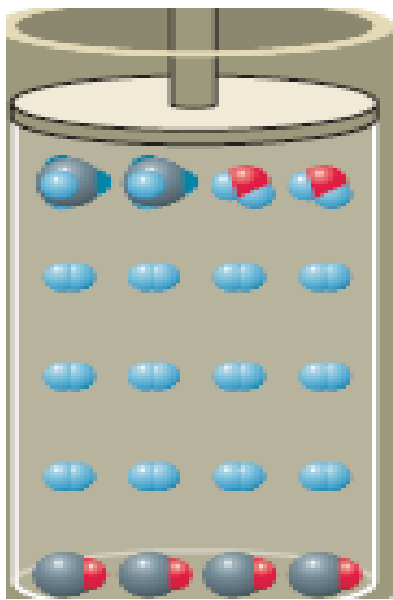
Δεξιό ποτήρι: διάλυμα
 NaI

+ στο μίγμα ισορροπίας
προσθήκη ιόντων $\text{I}^- \Rightarrow$
μετατόπιση ισορροπίας
προς προϊόντα και
εξαφάνιση
πορτοκαλέρυθρου
ιζήματος

Αριστερό ποτήρι:
διάλυμα NaClO

+ στο μίγμα ισορροπίας,
τα I^- οξειδώνονται σε
 IO^- από το $\text{NaClO} \Rightarrow$
μετατόπιση ισορροπίας
προς αντιδρώντα και
τάση για επανεμφάνιση
πορτοκαλέρυθρου
ιζήματος.

Επίδραση μεταβολής πίεσης



General Chemistry Ebbing Gammon, 9th Edition

Μίγμα σε
ισορροπία
CO, H₂,
CH₄, H₂O

Τα αέρια συμπιέζονται
στο μισό του όγκου
τους αυξάνοντας τις
μερικές πιέσεις τους
και το μίγμα πλέον δε
βρίσκεται σε
ισορροπία.

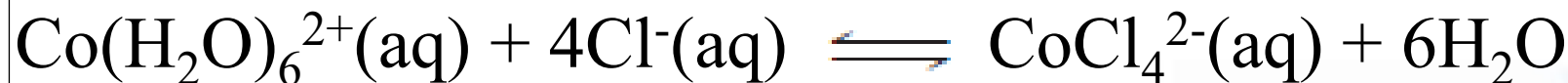
Η αντίδραση μετατοπίζεται
δεξιά και αποκαθίσταται
πάλι ισορροπία.

Ο ολικός όγκος
ελαττώνεται προς δεξιά $\Rightarrow$
η αρχική αύξηση της πίεσης
εξουδετερώνεται.

Επίδραση μεταβολής θερμοκρασίας

- Αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί τις ενδόθερμες αντιδράσεις, ($\Delta H > 0$)
- Μείωση της θερμοκρασίας ευνοεί τις εξώθερμες αντιδράσεις ($\Delta H < 0$)

Επίδραση μεταβολής θερμοκρασίας



- Στη θερμοκρασία δωματίου το μίγμα ισορροπίας κυανό λόγω των CoCl_4^{2-} .
- Εάν το μίγμα ισορροπίας ψυχθεί σε παγόλουτρο, αποκτά ρόδινο χρώμα λόγω των ιόντων $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.



Επίδραση καταλύτη

- Οι καταλύτες δεν ασκούν καμία επίδραση στη σύσταση ενός μίγματος αντίδρασης.
- Οι καταλύτες δρουν επιταχύνοντας την αποκατάσταση ισορροπίας.

Ελεύθερη Ενέργεια G

- Η ελεύθερη ενέργεια G ορίζεται από τη σχέση $G=H-TS$ και για τη μεταβολή της για αντίδραση υπό σταθερή T και P ισχύει η σχέση $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ όπου
 - Η η ενθαλπία, η οποία ορίζεται ως $H = U + PV$ και για την οποία σε μια χημική αντίδραση υπό σταθερή πίεση P ισχύει $\Delta H = \Delta U + P\Delta V = q_p$ (U η εσωτερική ενέργεια το άθροισμα της κινητικής και δυναμικής ενέργειας των σωματιδίων που απαρτίζουν ένα σύστημα με $\Delta U = q + w$)
 - S η εντροπία που είναι θερμοδυναμικό μέτρο της αταξίας ενός συστήματος και που σύμφωνα με το 2^ο θερμοδυναμικό νόμο η S συστήματος και περιβάλλοντος αυξάνεται σε αυθόρμητη διεργασία.

Μεταβολές πρότυπης ελεύθερης ενέργειας ΔG°

Το σύμβολο $^\circ$ αναφέρεται σε πρότυπες καταστάσεις, που σημαίνει 1 atm και σε καθορισμένη θερμοκρασία όχι κατά ανάγκη 25°C (273 K) αλλά και άλλες

Η σταθερά ισορροπία K είναι δυνατόν να υπολογιστεί από τη σχέση $\Delta G^\circ = -2,303 RT \log K$

Η μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας ΔG° είναι το κριτήριο για το αυθόρμητο ή μη μιας χημικής αντίδρασης.

- $\Delta G^\circ < 0$ αυθόρμητη χημική αντίδραση
- $\Delta G^\circ > 0$ μη αυθόρμητη χημική αντίδραση
- $\Delta G^\circ = 0$ σύστημα σε ισορροπία

ΔH°	ΔS°	ΔG°	Διεργασία
<0	>0	<0	Αυθόρμητη σε κάθε T
>0	<0	>0	Μη αυθόρμητη σε κάθε T
<0	<0	>0 ή <0	Αυθόρμητη σε χαμηλή T Μη αυθόρμητη σε υψηλή T
>0	>0	>0 ή <0	Μη αυθόρμητη σε χαμηλή T Αυθόρμητη σε υψηλή T

Βιβλιογραφία

- ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ (10η Διεθνής Έκδοση), Κωδικός Βιβλίου στον Εύδοξο: 41964283, Έκδοση: 1η/2014, Συγγραφείς: Darrell Ebbing, Steven Gammon, ISBN: 978-618-5061-02-9, Τύπος: Σύγγραμμα, Διαθέτης (Εκδότης): ΤΡΑΥΛΟΣ & ΣΙΑ ΟΕ
- ΧΗΜΕΙΑ Η ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΕΠΙΣΤΗΜΗ», Brown T., LeMay E., Burste B., Murphy C., Woodward P. , Stoltzfus M., ΕΚΔΟΣΕΙΣ Α. ΤΖΙΟΛΑ & ΥΙΟΙ Α.Ε.
- Εισαγωγή στην ανόργανη και γενική Χημεία, Κωδικός βιβλίου στον Εύδοξο: 68407230, Έκδοση: 2^η έκδοση/2014, Συγγραφείς: Νικόλαος Χατζηλιάδης, ISBN: 9789609322072, Τύπος: Σύγγραμμα, Διαθέτης (Εκδότης): UNIBOOKS, ΙΚΕ.
- Γενική Χημεία, 13^η έκδοση, Κωδικός Βιβλίου στον Εύδοξο: 50655974, Έκδοση: 13^η/2015, Συγγραφείς: Brown T. - LeMay E. - Burste B. - Murphy C. - Woodward P. - Stoltzfus M., ISBN: 978-960-418-515-3, Τύπος: Σύγγραμμα, Διαθέτης (Εκδότης): ΕΚΔΟΣΕΙΣ Α. ΤΖΙΟΛΑ & ΥΙΟΙ Α.Ε.
- Γενική και Ανόργανη Χημεία, Κωδικός Βιβλίου στον Εύδοξο: 22766911, Έκδοση: 1^η έκδ./2012, Συγγραφείς: Λάλια - Καντούρη Μαρία, Παπαστεφάνου Στέργιος, ISBN: 978-960-456-335-7, Τύπος: Σύγγραμμα, Διαθέτης (Εκδότης): Ζήτη Πελαγία & Σια Ι.Κ.Ε.
- https://saylordotorg.github.io/text_general-chemistry-principles-patterns-and-applications-v1.0/s18-04-using-graphs-to-determine-rate.html
- <http://jupiter.chem.uoa.gr/pchem/courses/labs/notes/171-203.pdf>
- <https://www.britannica.com>
- <https://courses.lumenlearning.com/chemistryformajors/chapter/collision-theory>