

10. ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

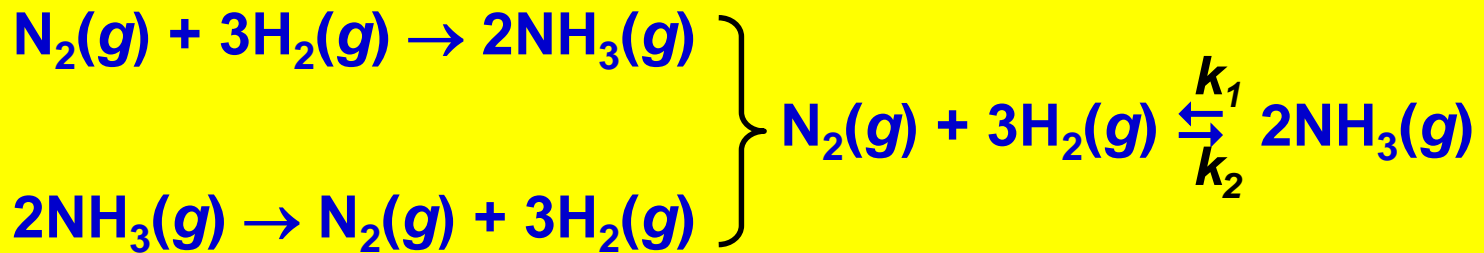
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

- Χημική ισορροπία - Μια δυναμική ισορροπία
- Σταθερά ισορροπίας
- Ετερογενής ισορροπία – Διαλύτες σε ομογενείς ισορροπίες
- Πρόβλεψη της κατεύθυνσης μιας αντίδρασης
- Υπολογισμός συγκεντρώσεων ισορροπίας
- Απομάκρυνση προϊόντων ή προσθήκη αντιδρώντων
- Μεταβολή πίεσης και θερμοκρασίας
- Επίδραση ενός καταλύτη

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ-ΜΙΑ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

☆ Ορισμένες αντιδράσεις (**αντιστρεπτές**) φαίνεται να **σταματούν** προτού ολοκληρωθούν, το μίγμα της αντίδρασης **παύει να μεταβάλλει** τις ιδιότητές του, ενώ τα αντιδρώντα και τα προϊόντα που το συνιστούν βρίσκονται σε **ορισμένες συγκεντρώσεις**

☆ Σχηματίζεται δηλαδή μίγμα αντιδρώντων και προϊόντων σε **δυναμική ισορροπία** (αντίδραση δεξιά προς δημιουργία προϊόντων + αντίδραση αριστερά προς αρχικές ουσίες με την **ίδια ταχύτητα**) π.χ.:



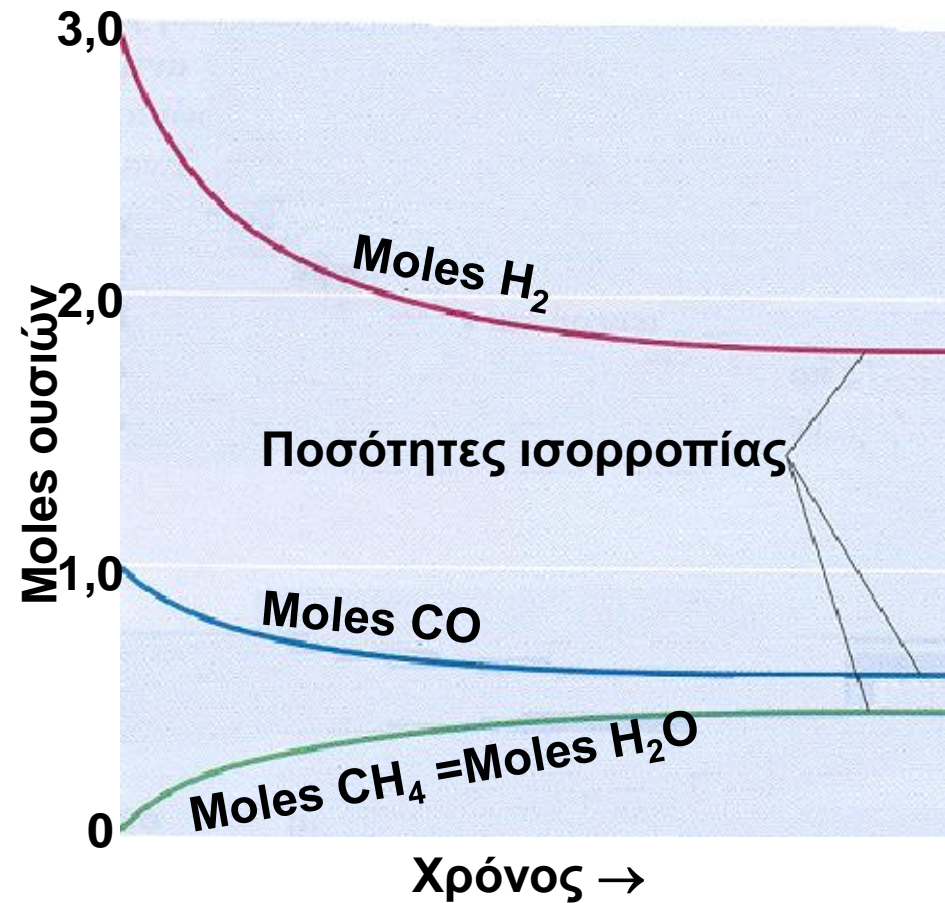
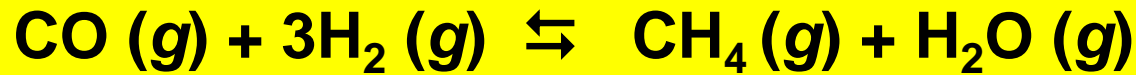
☞ **Χημική ισορροπία** είναι η κατάσταση όπου φθάνει το μίγμα μιας αντίδρασης όταν η ταχύτητα της προς τα δεξιά αντίδρασης εξισωθεί με την ταχύτητα της αντίθετης.

↪ Πώς προσδιορίζεται η **σύσταση** ενός μίγματος αντίδρασης σε ισορ.;

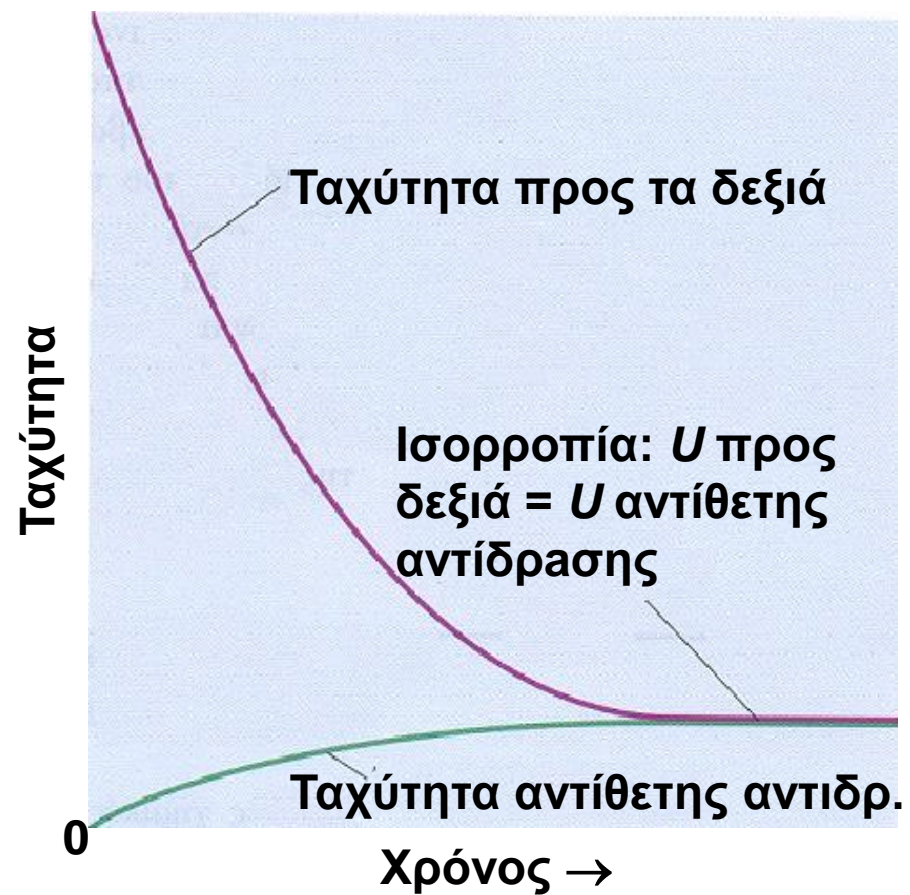
↪ Πώς αυτή η σύσταση αλλάζει όταν μεταβάλλονται οι **συνθήκες** της αντ.;

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΧΗΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

➔ Εξετάζουμε την καταλυτική αντίδραση μεθανιοποίησης:



Στη θέση ισορροπίας οι ποσότητες των ουσιών σταθεροποιούνται



Στη θέση ισορροπίας οι δύο ταχύτητες εξισώνονται



ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ-ΜΙΑ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

★ Για τον υπολογισμό της σύστασης του μίγματος ισορροπίας αρκεί να προσδιορίσουμε την ποσότητα **μιας** μόνο από τις **ουσίες!!!**

★ Π.χ. αν γνωρίζουμε ότι το μίγμα ισορροπίας περιέχει **0,387 mol H₂O** (σε δοχείο 10 L και 1200 K) καταστρώνουμε τον πίνακα:

| Ποσότητες (mol) | CO (g) | + | 3H ₂ (g) | ⇌ | CH ₄ (g) | + | H ₂ O (g) |
|-----------------|------------------|---|---------------------|---|---------------------|---|----------------------|
| Αρχικές | 1,000 | | 3,000 | | 0 | | 0 |
| Μεταβολές | -x | | -3x | | +x | | +x |
| Ισορροπία | 1,000 - x | | 3,000 - 3x | | x | | x = 0,387 |

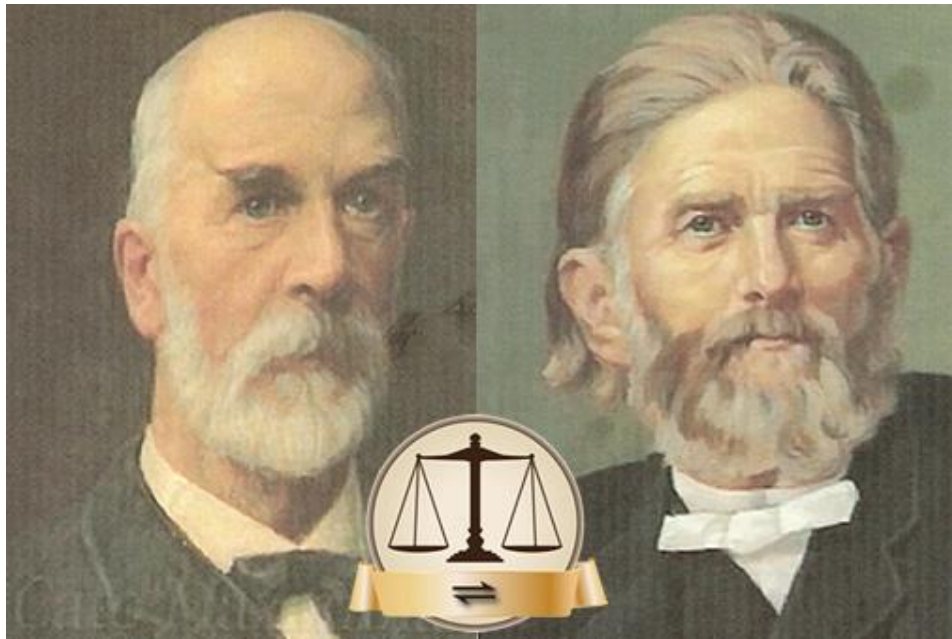
★ Οπότε οι ποσότητες στο μίγμα ισορροπίας είναι 0,613 mol CO, 1,839 mol H₂, 0,387 mol CH₄ και 0,387 mol H₂O

Η ΣΤΑΘΕΡΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

⇒ Όλες οι **συγκεντρώσεις ισορροπίας** για αντίδραση σε δεδομένη θερμοκρασία **σχετίζονται με την σταθερά ισορροπίας**

⇒ Αν πρόκειται για τη γενική αντίδραση: $aA + bB \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} cC + dD$

η **σταθερά ισορροπίας** K_c είναι: $K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$



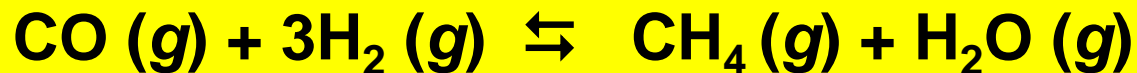
Cato Guldberg
Νορβηγός Μαθηματικός
& Χημικός (1836-1902)

Peter Waage
Νορβηγός Χημικός
(1833-1900)

★ Ο **νόμος δράσης των μαζών** (ή νόμος των **Guldberg-Waage** ή νόμος χημικής ισορροπίας) διατυπώθηκε το 1867 και είναι: «η σχέση που ορίζει ότι οι τιμές έκφρασης της σταθεράς ισορροπίας είναι **σταθερές** για συγκεκριμένη αντίδραση και σε δεδομένη θερμοκρασία όποιες συγκεντρώσεις ισορροπίας και **αν χρησιμοποιηθούν**».

Η ΣΤΑΘΕΡΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

Άρα για την αντίδραση της μεθανιοποίησης:



η σταθερά ισορροπίας K_c είναι:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^3}$$

★★ Η K_c ορίζεται βάσει της **ισοσταθμισμένης** χημικής εξίσωσης,

π.χ. αν αλλάξουν οι συντελεστές θα αλλάξει και η K_c

Άρα για την αντίδραση :



η σταθερά ισορροπίας K_c είναι:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_4]^{1/2} [\text{H}_2\text{O}]^{1/2}}{[\text{CO}]^{1/2} [\text{H}_2]^{3/2}}$$

Η ΣΤΑΘΕΡΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

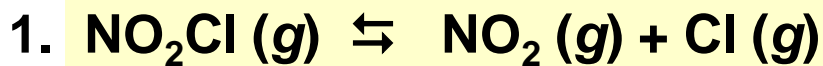
★ Αν η αντίδραση πραγματοποιείται κατά ένα μηχανισμό πολλών σταδίων ισχύει ο νόμος της χημικής ισορροπίας;

Έστω η αντίδραση: $2\text{NO}_2\text{Cl} (g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 (g) + \text{Cl}_2 (g)$

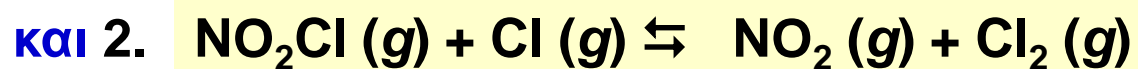
Που έχει *σταθερά ισορροπίας* K_c :

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2 [\text{Cl}_2]}{[\text{NO}_2\text{Cl}]^2}$$

Και μηχανισμό δύο σταδίων:



με: $K_1 = \frac{[\text{NO}_2][\text{Cl}]}{[\text{NO}_2\text{Cl}]}$



με: $K_2 = \frac{[\text{NO}_2][\text{Cl}_2]}{[\text{NO}_2\text{Cl}][\text{Cl}]}$

★ Η K_c της συνολικής μεταβολής ισούται με *γινόμενο* των δύο εκφράσεων (μια για κάθε στάδιο του μηχανισμού) σταθερών ταχύτητας.

$$K_c = K_1 \times K_2$$

Η σταθερά ισορροπίας K_p

➤ Για ισορροπίες στην αέρια φάση η K_c βολεύει να γράφεται συναρτήσει των **μερικών πιέσεων** και αφού $n/V = P/RT$, π.χ. για την αντίδραση:



Ισχύει ότι:

$$K_p = \frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}$$

, δηλαδή ισχύει:

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

Άθροισμα συντελεστών αερίων **προϊόντων** μείον άθροισμα συντελεστών αερίων **αντιδρώντων**

Σταθερά ισορροπίας για το άθροισμα αντιδράσεων

➡ Αν δεδομένη χημική εξίσωση προκύπτει ως **άθροισμα** άλλων χημικών εξισώσεων η K αυτής ισούται με το **γινόμενο** των σταθερών ισορροπίας των άλλων εξισώσεων

ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ : ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΣΕ ΟΜΟΓΕΝΕΙΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ

↪ **Ομογενής ισορροπία** είναι εκείνη που περιλαμβάνει αντιδρώντα και προϊόντα σε μία και μόνο φάση, ενώ **ετερογενής** είναι εκείνη όπου τα αντιδρώντα και προϊόντα είναι σε περισσότερες από μία φάσεις.

↪ Γράφοντας την έκφραση της K_c για μια ετερογενή ισορροπία **παραλείπουμε** τις συγκεντρώσεις των καθαρών **στερεών** και υγρών.
Π.χ. για την αντίδραση:



↪ η K_c είναι:
$$K_c = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4}$$

★ Ενώ η συγκέντρωση ενός αερίου μπορεί να έχει διάφορες τιμές η συγκέντρωση καθαρού **στερεού** και υγρού (και του **διαλύτη**) είναι μια σταθερά σε **δεδομένη T** και έτσι ενσωματώνεται στην K_c

★ **Δηλαδή η ισορροπία δεν επηρεάζεται από τις ποσότητες των στερεών και υγρών ουσιών για όσο διάστημα υπάρχει έστω και λίγο από αυτές**

ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

☆ Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την K για να απαντήσουμε στα εξής σημαντικά ερωτήματα:

1) Μια δεδομένη ισορροπία **ευνοεί** τα προϊόντα ή τα αντιδρώντα;

Ποιοτική ερμηνεία της σταθεράς ισορροπίας:

➤ Αν η τιμή της K_c είναι μεγάλη το μίγμα ισορροπίας αποτελείται κυρίως από προϊόντα.

➤ Αν η τιμή της K_c είναι μικρή το μίγμα ισορροπίας αποτελείται κυρίως από αντιδρώντα.

➤ Αν η τιμή της K_c είναι γύρω στο 1 το μίγμα ισορροπίας περιέχει σημαντικές ποσότητες και αντιδρώντων και προϊόντων.



ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

2) Μπορούμε να προβλέψουμε την κατεύθυνση μιας αντίδρασης όταν γνωρίζουμε τις συγκεντρώσεις των ουσιών ενός μίγματος αυτής που δεν βρίσκεται σε ισορροπία;

Πρόβλεψη της κατεύθυνσης μιας αντίδρασης:

Αντικαθιστούμε τις συγκεντρώσεις των ουσιών στο πηλίκον αντίδρασης και συγκρίνουμε την τιμή αυτού με την K_c

Αν $Q_c > K_c$ η αντίδραση θα πάει προς τα αριστερά

Αν $Q_c < K_c$ η αντίδραση θα πάει προς τα δεξιά

Αν $Q_c = K_c$ το μίγμα της αντίδρασης βρίσκεται σε ισορροπία

Q_c : έκφραση ίδιας μορφής με αυτήν της K_c χωρίς οι τιμές συγκεντρώσεων που περιέχει να είναι κατ' ανάγκην αυτές της ισορροπίας



ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

Για παράδειγμα: $\text{CO} (g) + 3\text{H}_2 (g) \rightleftharpoons \text{CH}_4 (g) + \text{H}_2\text{O} (g)$

Συγκεντρώσεις (M): 0,0200 0,0200 0,00100 0,00100

✍️ Αν το παραπάνω μίγμα διαβιβασθεί στα 1200 K πάνω από ένα καταλύτη η αντίδραση θα οδεύσει προς τα δεξιά ή προς τα αριστερά; ($K_c = 3,92$ σ' αυτήν τη θερμοκρασία):

$$Q_c = \frac{[\text{CH}_4]_i [\text{H}_2\text{O}]_i}{[\text{CO}]_i [\text{H}_2]_i^3} \Rightarrow Q_c = \frac{(0,00100)(0,00100)}{(0,0200)(0,0200)} \Rightarrow Q_c = 6,25$$

ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

3) Μπορούμε να προσδιορίσουμε τη **σύσταση** στη θέση ισορροπίας για οποιαδήποτε σειρά αρχικών συγκεντρώσεων όταν γνωρίζουμε την τιμή της K_c ;

Υπολογισμός συγκεντρώσεων ισορροπίας:

❶ Καταστρώνουμε **πίνακα** με τις **αρχικές συγκεντρώσεις**, τις **μεταβολές** τους και τις **συγκεντρώσεις ισορροπίας** συναρτήσει αγνώστου X .

❷ Αντικαθιστούμε τις **συγκεντρώσεις ισορροπίας** που εμπεριέχουν το X στην εξίσωση της K_c .

❸ Λύνουμε την εξίσωση της K_c και βρίσκουμε τις τιμές των συγκεντρώσεων ισορροπίας.

☆ Αν καταλήξουμε σε εξίσωση β' βαθμού δεχόμαστε τη μαθηματική λύση που δίνει **θετική τιμή** για τη συγκέντρωση

ΑΣΚΗΣΗ

Για την ισορροπία:



$K_c = 7,0$ στους 400 K. Αν σε αυτήν τη θερμοκρασία και σε δοχείο 1 L εισαχθούν 0,045 mol $\text{Br}_2(g)$, 0,045 mol $\text{Cl}_2(g)$ και 0,045 mol $\text{BrCl}(g)$, ποιες θα είναι οι συγκεντρώσεις των τριών αερίων, όταν αποκατασταθεί ισορροπία;