



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΠΑΤΡΩΝ  
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά  
μαθήματα ΠΠ

## ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ II

Ενότητα 5: Εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας από  
τη θερμοκρασία

Σογομών Μπογοσιάν

Πολυτεχνική Σχολή

Τμήμα Χημικών Μηχανικών

# Σκοποί ενότητας

- Σκοπός της ενότητας αυτής είναι η εξέταση της θερμοκρασιακής εξάρτησης της σταθεράς χημικής ισορροπίας και της επίδρασης που έχουν οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας στην απόδοση μιας χημικής αντίδρασης.



# Περιεχόμενα ενότητας

- Εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας από τη θερμοκρασία
- Εξίσωση του Van't Hoff
- Ενθαλπία της αντίδρασης
- Εξώθερμες και ενδόθερμες αντιδράσεις
- Άλλες μορφές της Σταθεράς Ισορροπίας



# Ενδεικτική βιβλιογραφία

## ***Χημική Θερμοδυναμική***

Σ. Μπογοσιάν

Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2008.



5

Εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας  
από τη θερμοκρασία

# 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

$$h_i = \bar{h}_i$$

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

$\sum \nu_i h_i$  : αύξηση 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

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

εξίσωση Van't Hoff

# Εξίσωση του Van't Hoff – Εξώθερμες και ενδόθερμες αντιδράσεις

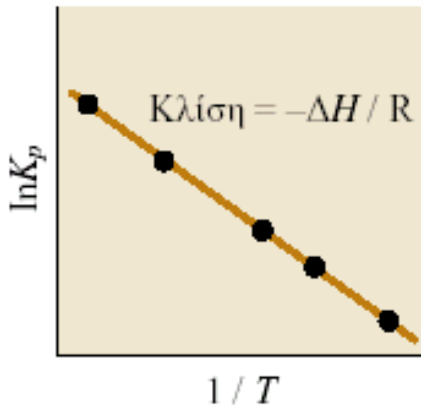
$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

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

# Εξίσωση του Van't Hoff – Ενθαλπία της αντίδρασης - 1

## Εφαρμογές της εξίσωσης Van't Hoff

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



Με αναδιάταξη της σχέσης παίρνουμε:

$$\frac{d\ln K_p}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R} \quad (1)$$

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  $T$  με ολοκλήρωση της (1).

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



# Εξίσωση του Van't Hoff – Ενθαλπία της αντίδρασης - 2

Στην ολοκλήρωση θεωρήσαμε ότι το  $\Delta H$  παρέμεινε σταθερό.  
Γενικότερα όμως για την εξάρτηση του  $\Delta H$  από την  $T$  έχουμε:

$$\left( \frac{\partial h_i}{\partial T} \right)_p = c_{p_i} \rightarrow \text{Η παράγωγος δεν είναι μερική γιατί το αέριο είναι ιδανικό}$$

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

# Εξίσωση του Van't Hoff – Ενθαλπία της αντίδρασης - 3

Οι θερμοχωρητικότητες των καθαρών αερίων εκφράζονται γενικά ως:

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

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

και με ολοκλήρωση:

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

Σε συνδυασμό με την εξίσωση Van't Hoff:

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

και

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

# Άσκηση

Η σταθερά ισορροπίας για τη σύνθεση της αμμωνίας στους 298 K σύμφωνα με την  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$  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 μία τιμή της  $K_p$  σε μια  $T$  και την  $\Delta H$ :



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

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \ln \frac{K_{p,500}}{K_{p,298}} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{500 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right)$$


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

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

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

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

# Άσκηση

Η ενθαλπία σχηματισμού του νερού στην αέρια φάση είναι:

$$\Delta_f H_{298}^0[\text{H}_2\text{O}(g)] = -241.82 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Υπολογίστε την τιμή της στους 100°C.

Δίνονται τα  $c_p$ :

$$\text{H}_2\text{O}(g) : 33.58 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \text{H}_2(g) : 28.82 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \text{O}_2(g) = 29.36 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Λύση: Η εξάρτηση της ενθαλπίας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία καθορίζεται από τη διαφορά θερμοχωρητικότητας μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων:

$$\frac{d\Delta H}{dT} \equiv \sum \nu_i c_{p_i}$$



$$\begin{aligned}\sum \nu_i c_{p_i} &= c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - c_p(\text{H}_2, \text{g}) - \frac{1}{2} c_p(\text{O}_2, \text{g}) = (33.58 - 28.82 - \frac{1}{2} 29.36) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= -9.92 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

$$d\Delta H = \sum \nu_i c_{p_i} dT \Rightarrow \int_{298}^{373} d\Delta H = (-9.92 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(373 - 298 \text{ K})$$

$$\Rightarrow \Delta_f H_{373}^0 = \Delta_f H_{298}^0 - 0.744 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -242.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

# Άσκηση

Όταν η αντίδραση  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$  γίνεται στους  $18^\circ\text{C}$  απορροφά  $11.82 \text{ kcal}$ . Βρείτε την ενθαλπία της αντίδρασης στους  $200^\circ\text{C}$ .

Δεδομένα:

1) για  $\text{I}_2(\text{s})$ : σημείο τήξεως :  $113.5^\circ\text{C}$ , θερμότητα τήξεως:

$$4 \text{ kcal mol}^{-1}, c_p = 13.2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

2) για  $\text{I}_2(\text{l})$ : σημείο ζέσεως :  $184.3^\circ\text{C}$ ,

Θερμότητα εξαερώσεως:  $10.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $c_p = 15.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

3) για  $\text{I}_2(\text{g})$ :  $c_p = 8.94 + 0.136 \times 10^{-3}T$ ,  $\text{cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

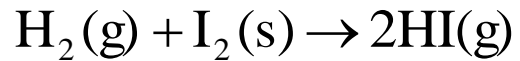
4) για  $\text{H}_2(\text{g})$ :

$$c_p = 6.52 + 0.78 \times 10^{-3}T, \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

5) για  $\text{HI}(\text{g})$ : σημείο ζέσεως:  $-35^\circ\text{C}$ ,

$$c_p = 6.29 + 1.42 \times 10^{-3}T, \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Λύση: στο πεδίο  $18-200^\circ\text{C}$  συμβαίνουν μετασχηματισμοί φάσης για το  $\text{I}_2$ .  
Επειδή η φυσιολογική φυσική κατάσταση του  $\text{I}_2$  στους  $200^\circ\text{C}$  είναι η αέρια  
Θα κάνουμε τον υπολογισμό για την  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$



$$\Delta H_{291} = 11820 \text{ cal}$$

Θα ολοκληρώσουμε την  $\frac{d\Delta H}{dT} = \sum \nu_i c_{p_i}$

Αλλά θα ακολουθήσουμε την επόμενη «πορεία» για το  $\text{I}_2$  για να αξιοποιήσουμε τις σωστές θερμοχωρητικότητες και να λάβουμε υπόψη τις θερμοότητες αλλαγής φάσης



$$I_2(\text{s}, 291 \text{ K}) \rightarrow I_2(\text{s}, 386 \text{ K}) \quad \Delta H = \int_{291}^{386} c_p(I_2(\text{s})) dT$$

$$I_2(\text{s}, 386 \text{ K}) \rightarrow I_2(\text{l}, 386 \text{ K}) \quad \Delta H = \Delta h_{\tau\eta\xi, I_2}$$

$$I_2(\text{l}, 386 \text{ K}) \rightarrow I_2(\text{l}, 457 \text{ K}) \quad \Delta H = \int_{386}^{457} c_p(I_2(\text{l})) dT$$

$$I_2(\text{l}, 457 \text{ K}) \rightarrow I_2(\text{g}, 457 \text{ K}) \quad \Delta H = \Delta h_{\varepsilon\xi\alpha\varepsilon\rho, I_2}$$

$$I_2(\text{g}, 457 \text{ K}) \rightarrow I_2(\text{g}, 473 \text{ K}) \quad \Delta H = \int_{457}^{473} c_p(I_2(\text{g})) dT$$

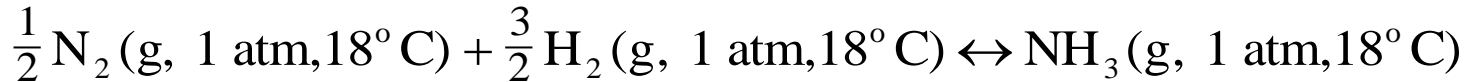
$$\Delta H_{473}^0 = \Delta H_{291}^0 + 2 \int_{291}^{473} c_p(\text{HI}(\text{g})) dT - \int_{291}^{473} c_p(\text{H}_2(\text{g})) dT -$$

$$- \left[ \int_{291}^{386} c_p(I_2(\text{s})) dT + \Delta h_{\tau\eta\xi, I_2} + \int_{386}^{457} c_p(I_2(\text{l})) dT + \Delta h_{\varepsilon\xi\alpha\varepsilon\rho, I_2} + \int_{457}^{473} c_p(I_2(\text{g})) dT \right]$$

$$= 11820 + 2 \times 1243.50 - 1240.87 - 16672.55 = -3606 \text{ cal} = -3.6 \text{ kcal}$$

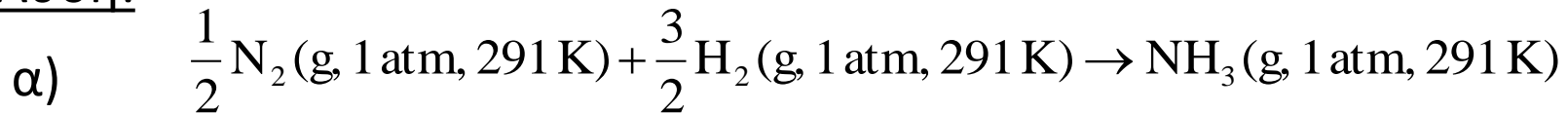
# Άσκηση

Η θερμότητα που απελευθερώνεται κατά την αντίδραση



είναι 10940 cal α) Να υπολογιστεί η ενθαλπία της αντίδρασης στους 500°C και 1 atm (για κάθε αέριο). β) να υπολογιστεί η ενθαλπία της αντίδρασης στους 18°C και 10 atm (για κάθε αέριο). Δεχτείτε ότι τα αέρια είναι ιδανικά και ότι οι θερμοχωρητικότητες:  $c_p(\text{N}_2) = 6.8 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $c_p(\text{H}_2) = 6.8 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  και  $c_p(\text{NH}_3) = 8.6 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  είναι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας.

Λύση:



$$\Delta H_{291}^0 = -10940 \text{ cal mol}^{-1}$$

«απελευθέρωση»  
θερμότητας

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

$$\Delta H_{773}^0 = \Delta H_{291}^0 + \int_{291}^{773} \Delta c_p dT = \Delta H_{291}^0 + \int_{291}^{773} \left[ c_p(\text{NH}_3) - \frac{3}{2} c_p(\text{H}_2) - \frac{1}{2} c_p(\text{N}_2) \right] dT =$$

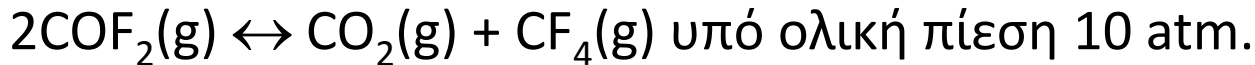
$$\Delta H_{291}^0 + \Delta c_p \Delta T = -10940 \text{ cal mol}^{-1} + (-5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(773 \text{ K} - 291 \text{ K}) =$$

$$= -13350 \text{ cal mol}^{-1}$$

β) η μεταβολή της πίεσης δεν έχει καμία επίδραση στην ενθαλπία εφόσον δεχόμαστε ιδανική συμπεριφορά των αερίων αντιδρώντων και προϊόντων

# Άσκηση

Η καταλυτική διάσπαση του  $\text{COF}_2$  στους  $1000^\circ\text{C}$  οδηγεί στηνισορροπία:



Φασματοσκοπική ανάλυση του αερίου δείγματος (πιέσεως  $10 \text{ atm}$  και θερμοκρασίας  $1000^\circ\text{C}$ ) έδειξε ότι σε  $0.5 \text{ L}$  δείγματος, το μείγμα  $\text{CO}_2 + \text{COF}_2$  καταλαμβάνει όγκο  $0.3 \text{ L}$ . α) να υπολογίσετε την  $K_p$ , β) εάν η  $K_p$  αυξάνει κατά  $1\%$  για αύξηση της  $T$  κατά  $1^\circ\text{C}$  να υπολογίσετε τα  $\Delta H^0$ ,  $\Delta G^0$  και  $\Delta S^0$  στην περιοχή θερμοκρασιών κοντά στους  $1000^\circ\text{C}$ .

Λύση:

α)



Η στοιχειομετρία εξασφαλίζει:  $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{CF}_4}$

επίσης:  $P_{\text{COF}_2} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CF}_4} = 10 \text{ atm}$

και  $P_{\text{COF}_2} + P_{\text{CO}_2} = \frac{3}{5} \times 10 \text{ atm}$



$$P_{\text{COF}_2} = 2 \text{ atm}, P_{\text{CO}_2} = 4 \text{ atm}, P_{\text{CF}_4} = 4 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CF}_4}}{P_{\text{COF}_2}^2} = 4$$

$$\beta) \Delta G^0 = -RT \ln K_p = -(1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (1273 \text{ K}) \times \ln 4 = -3507 \text{ cal mol}^{-1}$$

Η  $\Delta H$  θα υπολογιστεί από τη σχέση του Van 't Hoff,

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \Rightarrow \frac{1}{K_p} \cdot \frac{dK_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Η  $K_p$  αυξάνεται κατά 1% για  $\Delta T = 1$   $\Rightarrow \frac{dK_p}{dT} = 0.01K_p$

$$\frac{\Delta H^0}{RT^2} = 0.01 \Rightarrow \Delta H^0 = (1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (1273 \text{ K})^2 \times (0.01 \text{ K}^{-1}) = 32200 \text{ cal mol}^{-1}$$

Ενω η εντροπία θα βρεθεί από την:

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} = \frac{32200 \text{ cal mol}^{-1} - (-3507 \text{ cal mol}^{-1})}{1273 \text{ K}} = 28 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

# Αναφορές

Η εικόνα στη διαφάνεια 8 είναι από το βιβλίο  
Μπογοσιάν, Σ. (2008) Χημική Θερμοδυναμική, Πάτρα: ΕΑΠ, σ. 163.



Τέλος Ενότητας

# Χρηματοδότηση

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





# Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.



# Σημείωμα Αναφοράς

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

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

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



# Σημείωμα Αδειοδότησης

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



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

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

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

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