



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΠΑΤΡΩΝ  
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά  
μαθήματα ΠΠ

## ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ II

Ενότητα 4: Χημικές αντιδράσεις αερίων – Σταθερά  
Χημικής Ισορροπίας – Πρότυπη Ελεύθερη Ενέργεια

Σογομών Μπογοσιάν  
Πολυτεχνική Σχολή  
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

# Σκοποί ενότητας

- Σκοπός της ενότητας αυτής είναι η παρουσίαση της γενικής συνθήκης της χημικής ισορροπίας, ο ορισμός της σταθεράς χημικής ισορροπίας, της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας Gibbs μιας αντίδρασης, καθώς και των πρότυπων θερμοδυναμικών συναρτήσεων σχηματισμού των ενώσεων.



# Περιεχόμενα ενότητας

- Εισαγωγή στις χημικές αντιδράσεις αερίων
- Στοιχειομετρία
- Κατεύθυνση αντίδρασης
- Ελάχιστο της συνάρτησης Gibbs
- Γενική συνθήκη ισορροπίας
- Σταθερά Χημικής Ισορροπίας
- Πρότυπη Ελεύθερη Ενέργεια της αντίδρασης



# Ενδεικτική βιβλιογραφία

## ***Χημική Θερμοδυναμική***

Σ. Μπογοσιάν

Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2008.



# 4

Χημικές αντιδράσεις αερίων –  
Σταθερά Χημικής Ισορροπίας –  
Πρότυπη Ελεύθερη Ενέργεια

# Εισαγωγή στις χημικές αντιδράσεις αερίων – Στοιχειομετρία - 1

## Στοιχειομετρικός συντελεστής

Μια γενική χημική αντίδραση:  $2A + 3B \rightarrow 4C$   
μπορεί να γραφεί  $0 = 4C - 2A - 3B$

και γενικά:  $0 = \nu_a M_a + \nu_b M_b + \nu_c M_c$

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

$$0 = \sum \nu_i M_i$$

Γενική αναπαρά-  
σταση αντίδρασης

Έτσι η στοιχειομετρία  
εκφράζεται ως

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

Μεταβολή του αριθμού  
των moles A στη διάρκεια  
μιας ορισμένης περιόδου

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

Πρόδος της  
αντίδρασης  
Αρχικός αριθμός  
moles του i

# Εισαγωγή στις χημικές αντιδράσεις αερίων – Στοιχειομετρία - 2

Παράδειγμα 1: Για την αντίδραση  $2A + 3B \rightarrow 4C$

Οι στοιχειομετρικοί συντελεστές είναι  $\nu_a = -2, \nu_b = -3, \nu_c = 4$

και η στοιχειομετρία εκφράζεται με τις σχέσεις:  $-\frac{\Delta n_a}{2} = -\frac{\Delta n_b}{3} = \frac{\Delta n_c}{4}$

# Πρότυπη Ελεύθερη Ενέργεια της αντίδρασης

$$-RT \ln K_p = \sum v_i \mu_i^0$$

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  $T$ ,  $\Delta G_T^0$

$$\Delta G_T^0 \equiv \sum v_i \mu_i^0$$

$$-RT \ln K_p = \sum v_i \mu_i^0 \equiv \Delta G_T^0$$



# Κατεύθυνση αντίδρασης – Ελάχιστο της συνάρτησης Gibbs

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  $\Rightarrow K_p \gg 1$   
 $\Delta G_T^0 < 0$
- ακόμα κι αν  $\Delta G_T^0 > 0$  ( $K_p < 1$ )  
θα έχουμε μια μικρή μετατροπή

# Άλλες μορφές της σταθεράς χημικής ισορροπίας για ιδανικά αέρια μείγματα

- με βάση τις κατ' όγκο συγκεντρώσεις

$$p_i = n_i RT/V = c_i RT \quad \text{με } c_i \text{ να είναι η κατ' όγκο συγκέντρωση}$$

$$K_p \equiv \prod_i p_i^{v_i} \longrightarrow K_p = (RT)^{\sum v_i} \prod_i c_i^{v_i}$$

Ορίζουμε την  $K_c$  με βάση τις κατ' όγκο συγκεντρώσεις

$$K_c \equiv \prod_i c_i^{v_i}$$

και

$$K_c = K_p (RT)^{-\sum v_i}$$

εξαρτάται μόνο από την  $T$

- με βάση τα γραμμομοριακά κλάσματα

$$y_i \equiv p_i / p$$

$$K_y \equiv \prod_i y_i^{v_i}$$

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

$$K_y \equiv \prod_i (p_i / p)^{v_i} = p^{-\sum v_i} \prod_i p_i^{v_i}$$

και

$$K_y = p^{-\sum v_i} K_p$$

εξαρτάται και από την  $p$

# Γενική συνθήκη ισορροπίας - 1

Έστω η χημική αντίδραση  $0 = \sum \nu_i M_i$  για την οποία

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

Άρα, η στοιχειώδης μεταβολή στη  $G$  του συστήματος θα είναι:

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

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

Και η **γενική συνθήκη ισορροπίας** λαμβάνεται ελαχιστοποιώντας τη  $G$  ως προς  $\xi$

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


# Γενική συνθήκη ισορροπίας - 2

$$\sum v_i \mu_i = 0$$

## Γενική Συνθήκη Ισορροπίας

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

Παράδειγμα 2: Η συνθήκη ισορροπίας για την αντίδραση  $A + B \leftrightarrow 2C$

είναι   $\mu_a + \mu_b = 2\mu_c$

Μοιάζει χαρακτηριστικά με τη μορφή της χημικής αντίδρασης

# Σταθερά χημικής ισορροπίας για αντιδράσεις αερίων - 1

Θεωρούμε ότι η εξεταζόμενη αντίδραση συμβαίνει μέσα σε ένα ιδανικό μείγμα αερίων.

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

Τώρα, από τη γενική συνθήκη ισορροπίας  $\sum \nu_i \mu_i = 0$

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

Ορίζουμε τη σταθερά χημικής ισορροπίας:  $K_p \equiv \prod_i p_i^{\nu_i}$

$$-RT \ln K_p = \sum \nu_i \mu_i^0$$



Συνάρτηση μόνο της  $T$

$$\frac{p_i}{p^0}$$

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

# Σταθερά χημικής ισορροπίας για αντιδράσεις αερίων - 2

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

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

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.