



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ II

Ενότητα 8: Επίδραση T και P στην απόδοση
αντιδράσεων – Αρχή Le Chatelier

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

- Επίδραση θερμοκρασίας στην απόδοση αντίδρασης
- Επίδραση της πίεσης στην απόδοση αερίων αντιδράσεων
- Αρχή Le Chatelier
- Μέγιστη μερική πίεση αερίου προϊόντος χημικής αντίδρασης
- Περίπτωση μελέτης: η σύνθεση της αμμωνίας



Ενδεικτική βιβλιογραφία

Χημική Θερμοδυναμική

Σ. Μπογοσιάν

Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2008.



8

Επίδραση T και P στην απόδοση
αντιδράσεων – Αρχή Le Chatelier

Επίδραση θερμοκρασίας στην απόδοση αντίδρασης

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

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

Έστω, π.χ. : $\Delta G_{298}^0 \gg 0$

$$K_p \downarrow \ll 1$$

Ωστόσο, με κατάλληλη επιλογή συνθηκών T, p η αντίδραση μπορεί να γίνει και μάλιστα με καλή απόδοση

Επίδραση της αύξησης της T στην K_p :

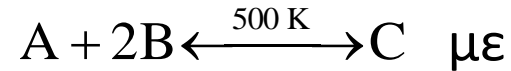
- σε **ενδόθερμες** αντιδράσεις, $-\Delta H < 0$: εάν $\Delta T > 0 \Rightarrow \Delta K_p > 0$
- σε **εξώθερμες** αντιδράσεις, $-\Delta H > 0$: εάν $\Delta T > 0 \Rightarrow \Delta K_p < 0$

Επίδραση της αύξησης της p στην απόδοση:

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

Παράδειγμα

Θεωρούμε την αντίδραση:



$$\Delta G_{500}^0 = 10000 \text{ cal mol}^{-1}$$

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 στην ισορροπία.

Λύση: έστω ότι έχουμε α mol C στην ισορροπία

$$\Delta G_{500}^0 = 10000 \text{ cal mol}^{-1} = -RT \ln K_p \Rightarrow K_p = \frac{P_C}{P_A P_B^2} = 4 \times 10^{-5}$$

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

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

$$K_y = p^{-\sum v_i} K_p = p^2 K_p = 4 \times 10^{-5} p^2$$

και

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

- Για $a = 0.01$ βρίσκουμε $p = 24 \text{ atm}$
- Για $a = 0.1$ βρίσκουμε $p = 82 \text{ atm}$
- Για $a = 0.5$ βρίσκουμε $p = 316 \text{ atm}$




50% απόδοση παρόλο που η K_p έχει πολύ μικρή τιμή

Παράδειγμα

Έστω ότι εξετάζουμε μια αντίδραση αερίων $A \leftrightarrow 2B$. Εάν αυξηθεί η πίεση σε ένα τέτοιο σύστημα, τότε η ισορροπία θα μετατοπιστεί έτσι ώστε να «αναιρεθεί» η αύξηση της πίεσης. Με άλλα λόγια, θα έχουμε μια μετατόπιση $A \leftarrow 2B$. Δείξτε ότι η εξάρτηση του βαθμού διάσπασης α του

A σε 2B από τη συνολική πίεση δίνεται από


$$\alpha = \left(\frac{1}{1 + \frac{4p}{K_p}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Λύση: Καταστρώνουμε τον ακόλουθο πίνακα:

	A	B
Αρχικά mol	1	
αντιδρούν	a	
παράγονται		$2a$
στην ισορροπία	$1-a$	$2a$

Γραμμομοριακά
κλάσματα

$$y_A = \frac{1-a}{1+a}$$

$$y_B = \frac{2}{1+a}$$

$$K_P = \frac{p_B^2}{p_A} = \frac{(p \cdot y_B)^2}{(p \cdot y_A)} = \frac{4a^2}{(1+a)(1-a)} \times p = \frac{4a^2}{1-a^2} \times p \Rightarrow a = \left(\frac{1}{1 + \frac{4p}{K_P}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Παράδειγμα

Η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης διάσπασης του νερού $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ στους 2300 K είναι $\Delta G_{2300}^0 = 118.08 \text{ kJ mol}^{-1}$. Βρείτε το βαθμό διάσπασης του νερού, α ($0 < \alpha < 1$) στους 2300 K και πίεση 1 atm.

Λύση:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_{2300}^0}{RT} = -\frac{118080 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (2300 \text{ K})} = -6.175$$

$$\longrightarrow K_p = 2.08 \times 10^{-3}$$

Για να βρούμε το α θεωρούμε ότι αρχικά έχουμε 1 mol H_2O και καταστρώνουμε τον πίνακα:

	H ₂ O	H ₂	O ₂
αρχικά	1		
αντιδρούν	<i>a</i>		
παράγονται		<i>a</i>	(1/2) <i>a</i>
στην ισορροπία	1- <i>a</i>	<i>a</i>	(1/2) <i>a</i>

σύνολο mol
στην ισορροπία

$$1 + (1/2)a$$

γραμμομοριακά κλάσματα \rightarrow

$$\frac{1-a}{1 + \frac{1}{2}a} \quad \frac{a}{1 + \frac{1}{2}a} \quad \frac{\frac{1}{2}a}{1 + \frac{1}{2}a}$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{H_2}}{p^0}\right) \cdot \left(\frac{p_{O_2}}{p^0}\right)^{0.5}}{\left(\frac{p_{H_2O}}{p^0}\right)} = \frac{a^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2}(1-a)\left(1 + \frac{1}{2}a\right)^{\frac{1}{2}}}$$

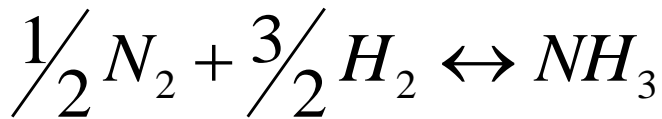
Θεωρούμε $a \ll 1$

$$K_p = \frac{a^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2}} \Rightarrow a \approx \left(\sqrt{2} \times K_p\right)^{\frac{2}{3}} = \left(\sqrt{2} \times 2.08 \times 10^{-3}\right)^{\frac{2}{3}} = 0.0205$$

Σχόλιο: Η προσέγγιση που κάναμε ήταν πράγματι ρεαλιστική

Περίπτωση Μελέτης: η σύνθεση της αμμωνίας

Το παράδειγμα αυτό επιλέγεται ώστε να καταδείξει την αναγκαιότητα χρήσης των *πητικοτήτων*, f_i , στην περίπτωση αντιδράσεων αερίων σε ψηλές πιέσεις καθώς επίσης για να δούμε τη χρήση του κανόνα Lewis και Randall σε μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή. Πειραματικά δεδομένα για τη σταθερά χημικής ισορροπίας



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

της αντίδρασης συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα

Πειραματικά δεδομένα για τη σύνθεση της αμμωνίας σε θερμοκρασία 450°C.

Συνολική πίεση /atm	10	30	50	100	300	600	1000
$K_p \times 10^3$	6.59	6.76	6.90	7.25	8.84	12.94	23.28

Είναι προφανής από τις τιμές του πίνακα, η απόκλιση της K_p από τη σταθερότητα και μάλιστα με έντονες αυξητικές τάσεις όταν η συνολική πίεση αυξάνει άνω των 100 atm. Η πραγματική σταθερά ισορροπίας για μη ιδανικά αέρια μείγματα αντίδρασης δεν είναι η K_p , αλλά η K_f .

Συντελεστής πτητικότητας $\chi_i \equiv \frac{f_i}{p_i}$

Με χρήση και του συντελεστή πτητικότητας η K_f μπορεί να εκφραστεί ως:

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

Θα υποθέσουμε ότι το μείγμα $N_2 - H_2 - NH_3$ συμπεριφέρεται ως *ιδανικό αέριο διάλυμα*, δηλαδή ότι υπακούει τον κανόνα των Lewis και Randall. Ο κανόνας αυτός, μπορεί να εκφραστεί ως:

$$f_i = f'_i \cdot y_i \Rightarrow \frac{f_i}{p_i} = \frac{f'_i}{p} \quad \text{ή} \quad \chi_i = \chi'_i$$

όπου τα αριστερά μέλη των σχέσεων αυτών αναφέρονται στο μείγμα και τα δεξιά μέλη στο συστατικό i σε καθαρή μορφή, στις ίδιες συνθήκες T, p με αυτές του μείγματος.

οι τιμές του χ'_i για ένα σημαντικό αριθμό αερίων μπορούν να αναπαρασταθούν κατά προσέγγιση από την ίδια συνάρτηση της ανηγμένης πίεσης και της ανηγμένης θερμοκρασίας. Ο παρακάτω πίνακας δείχνει τις κρίσιμες σταθερές για τα συστατικά της αντίδρασης

Κρίσιμες σταθερές αερίων

	H ₂	N ₂	NH ₃
T _c /K	33.2	126.2	405.5
p _c / atm	12.8	33.5	111.3

Ας θεωρήσουμε σαν παράδειγμα υπολογισμού τη σύνθεση της αμμωνίας στους 450°C (723 K) και σε πίεση 300 atm. Ο Πίνακας 4.3 δίνει τα αποτελέσματα για τις κρίσιμες πιέσεις και θερμοκρασίες, καθώς και τις τιμές των χ'_i από δεδομένα της βιβλιογραφίας.

Αποτελέσματα υπολογισμών για $p = 300$ atm και $T = 723$ K

για το H₂: $p_r = p/(p_c + 8)$

	H ₂	N ₂	NH ₃
T _r	17.53	5.73	1.78
P _r	14.4	8.95	2.69
	1.09	1.14	0.91

Στους 450°C (723 K) και πίεση 300 atm, βρίσκουμε από τον Πίνακα ότι : $K_p = 8.84 \times 10^{-3}$

Αρα, η τιμή της K_f είναι: $K_f = (8.84 \times 10^{-3}) \cdot \frac{0.91}{1.14^{0.5} \cdot 1.09^{1.5}} = 6.6 \times 10^{-3}$

Με ανάλογο τρόπο, μπορούμε να υπολογίσουμε τις τιμές της K_f για όλες τις τιμές της συνολικής πίεσης και να καταρτίσουμε τον Πίνακα 4.4, που συνοψίζει τα αποτελέσματα.

Αποτελέσματα υπολογισμών για τη σύνθεση της αμμωνίας σε θερμοκρασία 450°C.

Συνολική πίεση /atm	10	30	50	100	300	600	1000
$K_f \times 10^3$	6.5	6.6	6.6	6.6	6.6	7.4	10.3

Παρατηρούμε ότι οι τιμές της K_f παραμένουν σχεδόν σταθερές για πιέσεις μέχρι 300 atm. Έτσι, η παραδοχή ότι το μείγμα συμμορφώνεται με το μοντέλο του *ιδανικού αερίου διαλύματος* (ισχύς κανόνα Lewis και Randall) είναι πολύ πιο ρεαλιστική από την λανθασμένη υπόθεση ότι το μείγμα είναι ιδανικό.

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.