



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΠΑΤΡΩΝ  
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά  
μαθήματα ΠΠ

# ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ II

Ενότητα 9: Συνθήκες ισορροπίας για ταυτόχρονες  
ανεξάρτητες αντιδράσεις

Σογομών Μπογοσιάν

Πολυτεχνική Σχολή

Τμήμα Χημικών Μηχανικών

# Σκοποί ενότητας

- Σκοπός της ενότητας αυτής είναι η παρουσίαση της γενικής συνθήκης της χημικής ισορροπίας. Αρχικά η ανάλυση θα αφορά αντιδράσεις αερίων και στη συνέχεια θα γίνει επέκταση σε ταυτόχρονες ανεξάρτητες αντιδράσεις.



# Περιεχόμενα ενότητας

- Αριθμός ανεξάρτητων αντιδράσεων
- Συνθήκες ισορροπίας για ταυτόχρονες ανεξάρτητες αντιδράσεις
- Επίδραση (δεύτερου) αδρανούς αερίου στην τάση ατμών



# Ενδεικτική βιβλιογραφία

## ***Χημική Θερμοδυναμική***

Σ. Μπογοσιάν

Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2008.



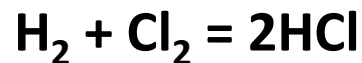
9

Συνθήκες ισορροπίας για  
ταυτόχρονες ανεξάρτητες  
αντιδράσεις

# Αριθμός ανεξαρτήτων αντιδράσεων - 1

Μέχρι τώρα υποθέταμε ότι στα εξεταζόμενα συστήματα λαμβάνει χώρα μόνο μια στοιχειομετρική διεργασία. Αυτό σημαίνει απλά ότι οι αλλαγές στις ποσότητες όλων των συστατικών του συστήματος μπορούν να εκφραστούν σαν πολλαπλάσια ή υποπολλαπλάσια των μεταβολών στην ποσότητα ενός οποιουδήποτε από αυτά.

Για παράδειγμα, εάν η μοναδική στοιχειομετρική δράση στο σύστημά μας είναι η



τότε η μείωση στις ποσότητες του υδρογόνου και του χλωρίου θα είναι (και οι δυο) ίσες με το μισό της αύξησης στην ποσότητα του υδροχλωρίου. Ωστόσο, αυτό θα σταματούσε να ισχύει εάν, π.χ., στο σύστημά μας ήταν παρόν και το βρώμιο,  $\text{Br}_2$ .

Όταν στο σύστημα μας (δοχείο αντίδρασης, αντιδραστήρας) είναι παρόντα λίγα μόνο συστατικά, τότε ο καθορισμός του ελάχιστου αριθμού των ανεξάρτητων μεταξύ τους χημικών εξισώσεων που αντιπροσωπεύουν την στοιχειομετρία είναι εύκολος. Ωστόσο, σε πολύπλοκα συστήματα είναι επιθυμητό να χρησιμοποιούμε μια συστηματική διαδικασία.

# Αριθμός ανεξαρτήτων αντιδράσεων - 2

Μια απλή μέθοδος για τον **προσδιορισμό αυτού του ελάχιστου αριθμού ανεξάρτητων εξισώσεων** συνίσταται στα ακόλουθα βήματα:

- καθορίζουμε ποιες χημικές ενώσεις είναι παρούσες στο σύστημα
- γράφουμε, υπό μορφή εξισώσεων, τις σχέσεις από τις οποίες προκύπτουν όλες οι ενώσεις από τα άτομα που τις αποτελούν
- Συνδυάζουμε τις εξισώσεις έτσι ώστε να απαλειφθούν τα ελεύθερα άτομα, τα οποία δεν είναι παρόντα στο σύστημα.

Το αποτέλεσμα είναι ο ελάχιστος αριθμός των ανεξάρτητων χημικών αντιδράσεων,  $R$ , που είναι αρκετές για να αναπαρασταθεί η στοιχειομετρία.

# Συνθήκες ισορροπίας για ταυτόχρονες ανεξάρτητες αντιδράσεις - 1

Όταν εξετάσαμε τη συνθήκη ισορροπίας για μια χημική αντίδραση :  $\sum \nu_i \mu_i = 0$

είχαμε καταλήξει σε αυτήν ξεκινώντας από την :  $dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$

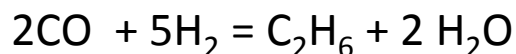
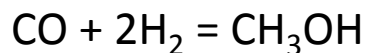
είχαμε εκφράσει όλα τα  $dn_i$  συναρτήσει της μεταβολής στον αριθμό των moles ενός συστατικού. Στην περίπτωση που έχουμε περισσότερες από μία ταυτόχρονες χημικές αντιδράσεις, θα δείξουμε ότι θα ικανοποιείται για κάθε μια από αυτές και μία συνθήκη ισορροπίας.

Ας θεωρήσουμε ένα σύστημα που αποτελείται από τα συστατικά CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH και C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

Για το σύστημα αυτό έχουμε:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_{CO} dn_{CO} + \mu_{H_2} dn_{H_2} + \mu_{H_2O} dn_{H_2O} + \mu_{CH_3OH} dn_{CH_3OH} + \mu_{C_2H_6} dn_{C_2H_6}$$

ξέρουμε ότι οι **ανεξάρτητες χημικές αντιδράσεις** είναι οι:





# Συνθήκες ισορροπίας για ταυτόχρονες ανεξάρτητες αντιδράσεις - 2

Οι μεταβολές στον αριθμό των moles των συστατικών CO, H<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O μπορούν να εκφραστούν συναρτήσει των μεταβολών στον αριθμό των moles των CH<sub>3</sub>OH και C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, ως εξής:

$$dn_{CO} = -dn_{CH_3OH} - 2dn_{C_2H_6}$$

$$dn_{H_2} = -2dn_{CH_3OH} - 5dn_{C_2H_6}$$

$$dn_{H_2O} = 2dn_{C_2H_6}$$

ύστερα από αντικατάσταση:

$$dG = -SdT + Vdp + (\mu_{CH_3OH} - \mu_{CO} - 2\mu_{H_2})dn_{CH_3OH} + (\mu_{C_2H_6} + 2\mu_{H_2O} - 2\mu_{CO} - 5\mu_{H_2})dn_{C_2H_6}$$

στην οποία οι μεταβολές  $dn_{CH_3OH}$  και  $dn_{C_2H_6}$  είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους.

# Συνθήκες ισορροπίας για ταυτόχρονες ανεξάρτητες αντιδράσεις - 3

Με τον τρόπο αυτό προκύπτει ότι για την ελαχιστοποίηση της  $G$  υπό σταθερά  $p$  και  $T$ , απαιτούνται δύο σχέσεις:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_{\text{CH}_3\text{OH}}} \right)_{T,p,n_{\text{C}_2\text{H}_6}} = 0 \quad \left( \frac{\partial G}{\partial n_{\text{C}_2\text{H}_6}} \right)_{T,p,n_{\text{CH}_3\text{OH}}} = 0$$

που οδηγούν αντίστοιχα στις:

$$\mu_{\text{CH}_3\text{OH}} - \mu_{\text{CO}} - 2\mu_{\text{H}_2} = 0$$

$$\mu_{\text{C}_2\text{H}_6} + 2\mu_{\text{H}_2\text{O}} - 2\mu_{\text{CO}} - 5\mu_{\text{H}_2} = 0$$

οι οποίες αντιστοιχούν στις δυο ανεξάρτητες χημικές αντιδράσεις που γράψαμε.

Γενικεύοντας την ανωτέρω ανάλυση, για ένα σύστημα με  $R$  ανεξάρτητες χημικές αντιδράσεις, θα υπάρχουν  $R$  ανεξάρτητες συνθήκες ισορροπίας του τύπου  $\sum \nu_i \mu_i = 0$  και  $R$  ανεξάρτητες σταθερές ισορροπίας.

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.