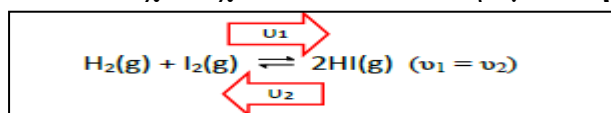


ΧΡΙΣΤΟΣ ΑΝΕΣΤΗ! ΚΑΛΗ ΔΥΝΑΜΗ! ΚΑΛΛΙΣΘΕΝΗ ΓΕΩΡΓΙΟΥ-Η ΧΗΜΙΚΟΣ ΣΑΣ ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ (4.2 -4.3)

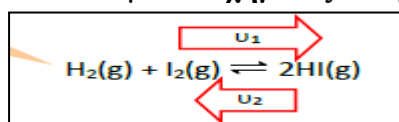
4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση χημικής ισορροπίας-Αρχή Le Chatelier

Εισαγωγή Τι θα γίνει, αν σε μία χημική ισορροπία αλλάξουν οι συνθήκες που την καθορίζουν; **Προσέξτε το παράδειγμα που ακολουθεί.** Ας υποθέσουμε ότι σε ένα κλειστό δοχείο έχει αποκατασταθεί η «γνωστή» ισορροπία,



υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση.

Προσθέτουμε «ξαφνικά» στο δοχείο **κάποια επιπλέον ποσότητα $\text{H}_2(\text{g})$** , οπότε η $[\text{H}_2]$ θα αυξηθεί απότομα. Έτσι, η ταχύτητα της αντίδρασης **προς τα δεξιά (v_1)** θα γίνει **μεγαλύτερη από την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά (v_2)** με αποτέλεσμα να **σχηματίζεται μεγαλύτερη ποσότητα HI**:



Με την πάροδο του χρόνου η v_1 μειώνεται ενώ η v_2 αυξάνεται, οπότε **θα έλθει κάποια στιγμή όπου οι δύο ταχύτητες θα εξισωθούν** και πάλι και **θα αποκατασταθεί νέα ισορροπία** στην οποία οι νέες συγκεντρώσεις των H_2 , I_2 και HI **θα παραμένουν από κει και πέρα αναλλοίωτες!** Καθώς στη νέα αυτή «θέση» της ισορροπίας **υπάρχει μεγαλύτερη ποσότητα HI**, λέμε ότι η χημική ισορροπία «μετατοπίστηκε» **προς τα δεξιά.**

Παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση μιας χημικής ισορροπίας

- α) Συγκέντρωση των αντιδρώντων ή των προϊόντων.
- β) Πίεση.
- γ) Θερμοκρασία.

«Όταν μεταβάλλουμε έναν από τους συντελεστές μιας χημικής ισορροπίας (συγκέντρωση, πίεση, θερμοκρασία) η θέση της ισορροπίας αυτής μετατοπίζεται προς εκείνη την κατεύθυνση που τείνει να αναιρέσει τη μεταβολή που επιφέραμε».

Για να εφαρμοστεί η αρχή Le Chatelier θα πρέπει να έχω **ήδη** μία χημική ισορροπία και να «πειράξω» ένα από τους παράγοντες που την καθορίζουν (συγκέντρωση, πίεση, θερμοκρασία).

Σημαντική «πολεμική» έχει υποστεί η αρχή Le Chatelier, ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια, καθώς «χωλαίνει» σε κάποιες περιπτώσεις. Μάλιστα, ο ίδιος ο Le Chatelier είχε αναγκαστεί να αλλάξει διατυπώσεις στην προσπάθειά του να εφαρμοζόταν πάντα.

Η συγκέντρωση ως παράγοντας της χημικής ισορροπίας

Έστω ότι σε κάποιο δοχείο σταθερού όγκου, υπό σταθερή θερμοκρασία, έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$. Πως θα μεταβληθεί η θέση της χημικής ισορροπίας:

α) Αν προσθέσουμε επιπλέον ποσότητα N_2 .

β) Αν προσθέσουμε επιπλέον ποσότητα NH_3 .

γ) Αν αφαιρέσουμε κάποια ποσότητα NH_3 (π.χ. με υγροποίησή της, οπότε απομακρύνεται από τον κύκλο της ισορροπίας).

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Θα εξελιχθεί αντίδραση προς τα δεξιά, ώστε να καταναλωθεί μέρος της ποσότητας του N_2 που προσθέσαμε.

β) Θα εξελιχθεί αντίδραση προς τα αριστερά, ώστε να καταναλωθεί μέρος της ποσότητας της NH_3 που προσθέσαμε.

γ) Θα εξελιχθεί αντίδραση προς τα δεξιά, ώστε να αναπληρωθεί μέρος της ποσότητας της NH_3 που αφαιρέσαμε με την υγροποίηση.

Τα στερεά θεωρείται ότι έχουν «σταθερή συγκέντρωση» (1 M), ανεξάρτητα με την ποσότητά τους. Έτσι, αν σε μία ισορροπία που συμπεριλαμβάνει στερεό σώμα, αυξήσουμε ή μειώσουμε τη ποσότητά του, η ισορροπία δε διαταράσσεται!

ΠΡΟΣΟΧΗ!

Έστω ότι σε κάποιο δοχείο σταθερού όγκου και υπό σταθερή θερμοκρασία έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$. Πως μπορούμε να οδηγήσουμε την αντίδραση προς τα δεξιά (να παράγουμε, δηλαδή, μεγαλύτερη ποσότητα CaO);

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Δε μπορούμε να προσθέσουμε επιπλέον ποσότητα $CaCO_3$ γιατί είναι στερεό και δε μεταβάλλει τη θέση της χημικής ισορροπίας. Μπορούμε, όμως, να αφαιρέσουμε ποσότητα $CO_2(g)$, οπότε σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά, παράγοντας επιπλέον ποσότητα CaO .

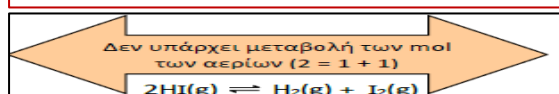
Η πίεση ως παράγοντας της χημικής ισορροπίας

1. Να συμμετέχουν στην ισορροπία αέριες ουσίες (έστω και ένα αέριο ως αντιδρών ή προϊόν).
2. Κατά την αντίδραση να παρατηρείται μεταβολή του αριθμού των mol των αερίων.
3. Να μεταβάλλουμε την πίεση με μεταβολή του όγκου του δοχείου στο οποίο διεξάγεται η αντίδραση.

Σε ένα σύστημα που βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας, η αύξηση της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία, μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση όπου έχουμε τα λιγότερα mol αερίων. Επίσης, η μείωση της πίεσης μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση, όπου έχουμε περισσότερα mol των αερίων.

Ας διασαφηνίσουμε την «ιστορία» με δύο παραδείγματα:

Παράδειγμα 1: Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$.



Καθώς δεν παρατηρείται μεταβολή του αριθμού των mol των αερίων, από τα αριστερά προς τα δεξιά (ή και το αντίστροφο), η πίεση δεν παίζει ρόλο στη θέση της ισορροπίας και η αύξησή της δε μεταβάλλει τις ποσότητες των αντιδρώντων και των προϊόντων.

Παράδειγμα 2: Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$.

Στην περίπτωση αυτή όλες οι προϋποθέσεις ισχύουν:

← αύξηση των mol των αερίων
(1 + 3 > 2)

→ μείωση των mol των αερίων
(2 < 1 + 3)

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

Έχουμε τη Χ.Ι.:
 $2NH_3(g) \rightleftharpoons 3H_2(g) + N_2(g)$

Αυξάνουμε την πίεση

Νέα Χ.Ι.:
παράγονται περισσότερα mol
NH₃

Ερώτηση

Σε ποιά από τις παρακάτω ισορροπίες, η πίεση είναι παράγοντας της ισορροπίας;

Προσέξτε ότι ο Fe και το Fe₃O₄ είναι στερεά, όχι αέρια!



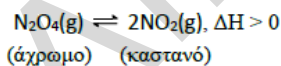
ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Παρατηρούμε ότι στη 2η ισορροπία δεν έχουμε μεταβολή του αριθμού των mol των αερίων: 4 mol H₂O(g) έναντι 4 mol H₂(g). Αντίθετα, στην 1η ισορροπία έχουμε 3 mol συνολικά αερίων στο πρώτο μέλος, έναντι 2 mol αερίων στο δεύτερο μέλος. Έτσι στην 1η ισορροπία η πίεση είναι παράγοντας της ισορροπίας. Αν στην 1η ισορροπία μειώσουμε τον όγκο του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία, η πίεση θα αυξηθεί και η θέση της ισορροπίας θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά (λιγότερα mol αερίων).

Η θερμοκρασία ως παράγοντας της χημικής ισορροπίας

Η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη ($\Delta H > 0$), ενώ αυτή προς τα αριστερά είναι εξώθερμη ($\Delta H < 0$)! Το πρόσημο της ενθαλπίας σε μία ισορροπία αντιστοιχεί πάντα για την αντίδραση προς τα δεξιά.

Σε κλειστό δοχείο σταθερού όγκου έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:



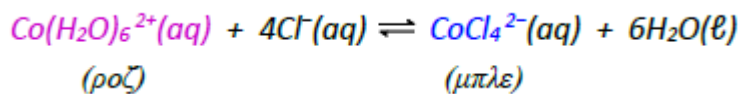
Παρατηρούμε ότι στους 0°C το περιεχόμενο του δοχείου είναι σχεδόν άχρωμο, ενώ στους 60°C σκούρο καστανό!



Με άλλα λόγια, η αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος της χημικής ισορροπίας οδηγεί την αντίδραση προς τα δεξιά (παραγωγή επιπλέον ποσότητας NO₂), ενώ αντίστροφα η μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί την αντίδραση προς τα αριστερά (μείωση της ποσότητας του NO₂ με ταυτόχρονη μείωση της έντασης του χρωματισμού).

Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί την ισορροπία προς την κατεύθυνση που απορροφάται θερμότητα (ενδόθερμη κατεύθυνση), ενώ η μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί την ισορροπία προς την κατεύθυνση που εκλύεται θερμότητα (εξώθερμη κατεύθυνση).

Τα ιόντα του δισθενούς κοβαλτίου, Co^{2+} , απαντώνται στα υδατικά τους διαλύματα με τη μορφή των συμπλόκων ιόντων τους, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, που έχουν ροζ χρώμα. Αν σε ένα τέτοιο διάλυμα προσθέσουμε ιόντα χλωρίου (π.χ. με τη μορφή $NaCl$) αποκαθίσταται η ισορροπία:



Το διάλυμα της ισορροπίας στη συνηθισμένη θερμοκρασία είναι μπλε, ενώ αν ψυχθεί (π.χ. με πάγο) γίνεται ροζ. Να εξηγήσετε αν η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Παρατηρούμε ότι η μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί την ισορροπία προς τα αριστερά. Άρα, η αντίδραση προς τα αριστερά θα είναι εξώθερμη και προς τα δεξιά ενδόθερμη.



και οι περιπτώσεις.....

Εισαγωγή αδρανούς αερίου σε μία χημική ισορροπία

Ας θεωρήσουμε την ισορροπία: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$.

1η περίπτωση: Το αδρανές αέριο (π.χ. το He) εισάγεται υπό σταθερό όγκο.

Επομένως, δεν υπάρχει μετατόπιση στη θέση της χημικής ισορροπίας. (Θυμηθείτε τι είπαμε παραπάνω για την πίεση ως παράγοντα μιας χημικής ισορροπίας: θα πρέπει να μεταβάλλεται με μεταβολή του όγκου!).

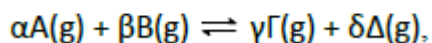
2η περίπτωση: Το αδρανές αέριο εισάγεται υπό σταθερή πίεση, οπότε έχουμε αύξηση όγκου. Και στην περίπτωση αυτή το He δεν αλληλεπιδρά με τα συστατικά της χημικής ισορροπίας, αλλά καθώς ο όγκος αυξάνεται, όλες οι συγκεντρώσεις μειώνονται και το σύστημα δεν είναι πια σε ισορροπία. Η χημική ισορροπία θα μετατοπιστεί προς την κατεύθυνση που παράγονται περισσότερα mol αερίων, δηλαδή στην περίπτωση μας προς τα αριστερά, μέχρις ότου να αποκατασταθεί νέα χημική ισορροπία.

Επίδραση καταλύτη στη θέση μιας χημικής ισορροπίας

Η προσθήκη καταλύτη σε μία ισορροπία επιταχύνει την αντίδραση τόσο προς τα δεξιά όσο και προς τα αριστερά αλλά οι ποσότητες των αντιδρώντων και των προϊόντων παραμένουν αμετάβλητες. Με άλλα λόγια, η προσθήκη καταλύτη δεν μεταβάλλει τη θέση της ισορροπίας. Αυτό ισχύει τόσο στην ομογενή όσο και στην ετερογενή κατάλυση.

4.3 Σταθερά ισορροπίας K_c Νόμος χημικής ισορροπίας

Γενικά σε κάθε αντίδραση της μορφής:



στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας, ισχύει η σχέση:

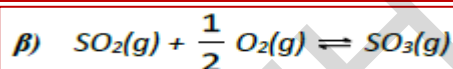
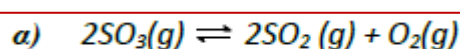
$$K_c = \frac{[\Gamma]^\gamma \cdot [\Delta]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}$$

Η σχέση αυτή που συνδέει τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων σε ένα σύστημα χημικής ισορροπίας, αποτελεί το **νόμο της χημικής ισορροπίας**.

Η σταθερά K_c για μία συγκεκριμένη ισορροπία εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία, και είναι **ανεξάρτητη** από τις αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων.

Η τιμή της σταθεράς χημικής ισορροπίας K_c μιας ισορροπίας σε μία ορισμένη θερμοκρασία αποτελεί μέτρο της απόδοσης της αντίδρασης, καθώς όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της K_c τόσο η απόδοση της αντίδρασης είναι μεγαλύτερη. Ας δούμε μερικά παραδείγματα.

Αν η σταθερά K_c της ισορροπίας: $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ έχει τιμή ίση με 4, ποια η τιμή της σταθεράς K_c για τις παρακάτω ισορροπίες:



$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g), K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \cdot [O_2]} = 4 \quad (1)$$

$$2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g), K_c' = \frac{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}{[SO_3]^2} \quad (2)$$

$$\text{Συγκρίνοντας τις } K_c \text{ και } K_c', \text{ προκύπτει: } K_c' = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{4}$$

$$SO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g), K_c'' = \frac{[SO_3]}{[SO_2] \cdot [O_2]^{1/2}} \quad (3)$$

Συγκρίνοντας τις εξισώσεις (1) και (3), προκύπτει: $K_c' = \sqrt{K_c}$

Επίδραση ενός καταλύτη στη σταθερά μιας χημικής ισορροπίας

Η προσθήκη καταλύτη σε μία χημική ισορροπία επιταχύνει την αντίδραση τόσο προς τα δεξιά όσο και προς τα αριστερά αλλά οι ποσότητες των αντιδρώντων και των προϊόντων παραμένουν αμετάβλητες. Με άλλα λόγια, η προσθήκη καταλύτη δεν μεταβάλλει τη θέση της ισορροπίας ούτε φυσικά τη σταθερά της χημικής ισορροπίας K_c . Αυτό ισχύει τόσο στην ομογενή όσο και στην ετερογενή κατάλυση.

Μεθοδολογία: Υπολογισμοί με βάση τη σταθερά K_c

Σε δοχείο όγκου 2 L εισάγουμε 2 mol $H_2(g)$ και 2 mol $I_2(g)$. Θερμαίνουμε το σύστημα στους $\theta^\circ C$ και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, $K_c(\theta^\circ C) = 64$. Να υπολογιστούν οι ποσότητες όλων των σωμάτων στην ισορροπία.

mol	$H_2(g)$	$+ I_2(g)$	\rightleftharpoons	$2HI(g)$
Αρχικά	2	2		–
Μεταβολές	–x	–x		2x
X.I.	2 – x	2 – x		2x

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = 64 = 8^2, \quad \frac{\left(\frac{2x}{2}\right)^2}{\left(\frac{2-x}{2}\right)^2}, \quad \frac{2x}{x-2} = +8$$

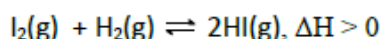
Οι ποσότητες είναι πάντα θετικές και επομένως: $\frac{2x}{2-x} = +8$, $x = 1,6$ mol. Στην ισορροπία,

άρα, θα έχουμε: $2 - x = 0,4$ mol H_2 , $2 - x = 0,4$ mol I_2 και $2x = 3,2$ mol HI.

Μεθοδολογία: Μετατόπιση της θέσης της Χ.Ι.

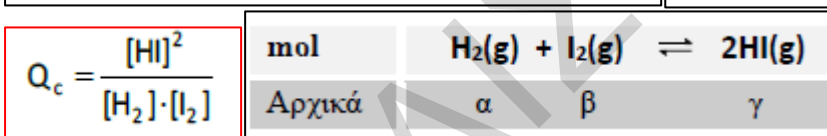
Έστω η ισορροπία, $I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, για την οποία γνωρίζουμε τις τιμές της σταθεράς ισορροπίας στους $450^\circ C$ και στους $600^\circ C$, ίσες με 9 και 64, αντίστοιχα. Να προβλέψετε αν η αντίδραση σχηματισμού του HI είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.

Παρατηρούμε ότι με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η τιμή της K_c . Με άλλα λόγια, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier, όμως, με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίζεται προς την ενδόθερμη κατεύθυνση. Άρα η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη:



Αν η θερμοκρασία \uparrow και η $K_c \uparrow$	Η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη, άρα προς τα αριστερά είναι εξώθερμη
Αν η θερμοκρασία \uparrow και η $K_c \downarrow$	Η αντίδραση προς τα δεξιά είναι εξώθερμη, άρα προς τα αριστερά είναι ενδόθερμη
Αν η θερμοκρασία \downarrow και η $K_c \uparrow$	Η αντίδραση προς τα δεξιά είναι εξώθερμη, άρα προς τα αριστερά είναι ενδόθερμη
Αν η θερμοκρασία \downarrow και η $K_c \downarrow$	Η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη, άρα προς τα αριστερά είναι εξώθερμη

Προς ποια κατεύθυνση εξελίσσεται αντίδραση; Πηλίκο αντίδρασης (Q_c).



Με βάση την υπολογιζόμενη τιμή του λόγου Q_c , υπάρχουν οι εξής 3 περιπτώσεις:

i. Αν $Q_c = K_c$ το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας (δε θα εξελιχθεί αντίδραση προς καμία κατεύθυνση).

ii. Αν $Q_c < K_c$ τότε η αντίδραση μετατοπίζεται προς τα δεξιά, ώστε η τιμή του Q_c να αυξηθεί (μειώνεται ο παρανομαστής του κλάσματος και αυξάνεται ο αριθμητής). Όταν με τη μετατόπιση της ισορροπίας συμβεί $Q_c = K_c$ αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία.

iii. Αν $Q_c > K_c$, τότε η αντίδραση οδεύει προς τα αριστερά, ώστε το σύστημα να φτάσει σε νέα ισορροπία.

Προσοχή: Το πηλίκο αντίδρασης Q_c δεν είναι το ίδιο με τη σταθερά K_c . Ισούται με την K_c μόνο αν έχουμε ισορροπία!

Ξέρουμε ότι για να εφαρμοστεί η αρχή Le Châtelier θα πρέπει να έχω ήδη μία χημική ισορροπία και στη συνέχεια να «πειράξω» έναν από τους παράγοντες που την καθορίζουν (συγκέντρωση, πίεση, θερμοκρασία).

Η έκφραση της σταθεράς K_c ισχύει μόνο στην κατάσταση ισορροπίας!

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΓΕΝΙΚΩΝ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2$.

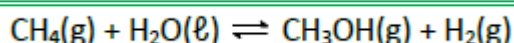
Πως θα επηρεάσει η αύξηση της πίεσης τη θέση της χημικής ισορροπίας, i. στους 50°C , ii. στους 75° και iii. στους 120°C . Δίνονται τα σημεία βρασμού: CH_4 : -161°C , H_2O : 100°C , CH_3OH : 65°C , H_2 : -253°C και ότι αυτά δεν μεταβάλλονται σημαντικά με την πίεση.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ i. Στους 50°C η ισορροπία περιγράφεται από την εξίσωση,



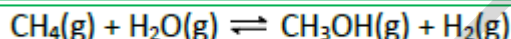
καθώς το H_2O και η CH_3OH είναι σε υγρή κατάσταση. Η αύξηση της πίεσης δεν θα μετατοπίσει τη θέση της ισορροπίας καθώς ο αριθμός των mol των αερίων δεξιά και αριστερά είναι ο ίδιος.

ii. Στους 75°C η ισορροπία περιγράφεται από την εξίσωση:



καθώς η CH_3OH είναι πια σε αέρια κατάσταση. Η αύξηση της πίεσης θα μετατοπίσει τη θέση της ισορροπίας προς τα αριστερά καθώς προς την κατεύθυνση αυτή έχουμε μείωση του αριθμού των mol των αερίων (1 mol έναντι 2 mol).

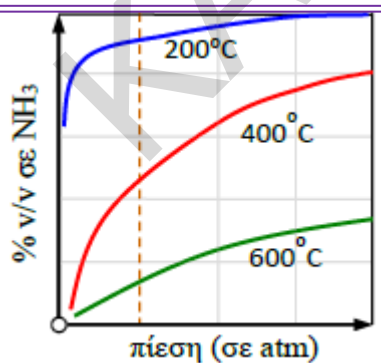
iii. Στους 120°C η ισορροπία περιγράφεται από την εξίσωση:



καθώς και το H_2O και η CH_3OH είναι σε αέρια κατάσταση. Η αύξηση της πίεσης δεν θα μετατοπίσει στην περίπτωση αυτή τη θέση της ισορροπίας, καθώς ο αριθμός των mol των αερίων δεξιά και αριστερά είναι ο ίδιος (από 2 mol).

Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$. Μετρήσαμε

την % v/v περιεκτικότητα του μίγματος ισορροπίας σε NH_3 σε διάφορες πιέσεις και θερμοκρασίες και τα αποτελέσματα εμφανίζονται στο διπλανό διάγραμμα.



α) Να εξηγήσετε το διάγραμμα σε σχέση: i. Με τη θερμοκρασία, εξηγώντας αν η αντίδραση σχηματισμού της NH_3 είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη. ii. Με την πίεση.

β) Να εξηγήσετε πως μεταβάλλεται η σταθερά ισορροπίας (K_c) με την αύξηση της θερμοκρασίας.

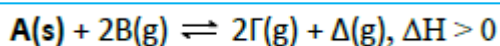
ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) i. Παρατηρούμε ότι στην ίδια πίεση, με την αύξηση της θερμοκρασίας η %v/v περιεκτικότητα του μίγματος ισορροπίας σε NH_3 μειώνεται που σημαίνει ότι η ισορροπία μετακινείται προς τα αριστερά. Σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίζεται προς την ενδόθερμη κατεύθυνση και επομένως η αντίδραση σχηματισμού της NH_3 θα πρέπει να είναι εξώθερμη ($\Delta H < 0$).

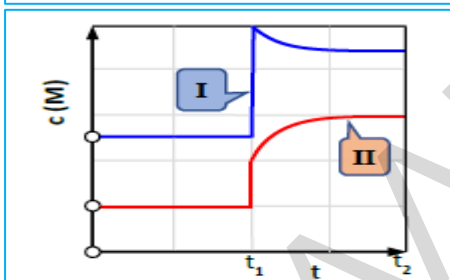
ii. Στην ίδια θερμοκρασία, με την αύξηση της πίεσης η %v/v περιεκτικότητα του μίγματος ισορροπίας σε NH_3 αυξάνεται που σημαίνει ότι η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Πράγματι, σε μία ισορροπία στην οποία συμμετέχουν και αέρια, η αύξηση της πίεσης μετατοπίζει την ισορροπία προς τα λιγότερα mol αερίων, στην προκειμένη περίπτωση προς τα δεξιά ($1 + 3 < 2$) και σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier.

β) Με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά και επομένως από την έκφραση της σταθεράς K_c βλέπουμε ότι η τιμή της μειώνεται.

Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία:



Τη χρονική στιγμή t_1 μεταβάλλουμε έναν παράγοντα της χημικής ισορροπίας και αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία από τη χρονική στιγμή t_2 και μετά. Στο διπλανό γράφημα αποδίδονται οι μεταβολές των συγκεντρώσεων για δύο από τα 4 σώματα της ισορροπίας.



α) Ποιον από τους παράγοντες που ακολουθούν μεταβάλλαμε τη χρονική στιγμή t_1 ;

- A) Εισαγωγή καταλύτη
- B) Μείωση του όγκου του δοχείου υπό σταθερή θερμοκρασία
- Γ) Αύξηση της θερμοκρασίας
- Δ) Εισαγωγή επιπλέον ποσότητας B(g)

β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας αναφέροντας σε ποια σώματα αντιστοιχούν οι καμπύλες I και II.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ α) Επιλογή B.

β) Αρχικά με τη μείωση του όγκου οι συγκεντρώσεις των B(g) , Γ(g) και $\Delta(\text{g})$ αυξάνονται απότομα. Στη συνέχεια και σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier, η ισορροπία οδεύει προς τα αριστερά (λιγότερα mol αερίων) και επομένως οι συγκεντρώσεις των Γ(g) και $\Delta(\text{g})$ μειώνονται ενώ η συγκέντρωση του B(g) αυξάνεται. Καθώς η αύξηση της $[\text{B}]$ πρέπει να είναι διπλάσια από τη μείωση της $[\Delta]$ και ίση με τη μείωση της $[\text{Γ}]$ οι καμπύλη I θα αντιστοιχεί στο $\Delta(\text{g})$ και η καμπύλη II στο B(g) . Το A είναι στερεό και επομένως η συγκέντρωσή του θεωρείται σταθερή.

Σε δοχείο όγκου $V = 1 \text{ L}$ θερμαίνεται στους 70°C αέριο μίγμα SO_2 και O_2 . Όταν

αποκατασταθεί η χημική ισορροπία, $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$, στο δοχείο συνυπάρχουν 3 mol SO_2 , $0,5 \text{ mol O}_2$ και $1,5 \text{ mol SO}_3$.

α) Ποια η τιμή της σταθεράς K_c της ισορροπίας στους 70°C ;

β) Ποιες οι ποσότητες του SO_2 και του O_2 στο αρχικό μίγμα;

γ) Ποια η απόδοση της αντίδρασης;

ΛΥΣΗ

$$\text{α) } K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{O}_2] \cdot [\text{SO}_2]^2} = \frac{\left(\frac{1,5}{1}\right)^2}{\frac{0,5}{1} \cdot \left(\frac{3}{1}\right)^2} = \frac{2,25}{4,5} = 0,5$$

β) Έστω $\alpha \text{ mol}$ και $\beta \text{ mol}$ οι αρχικές ποσότητες του SO_2 και του O_2 .

mol	$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$		
Αρχικά	α	β	–
Μεταβολές	$-2x$	$-x$	$2x$
X.I.	$\alpha - 2x$	$\beta - x$	$2x$

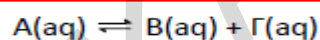
Ισχύουν: $\alpha - 2x = 3 \text{ mol}$ (1), $\beta - x = 0,5 \text{ mol}$ (2) και $2x = 1,5 \text{ mol}$ (3), $x = 0,75 \text{ mol}$, οπότε από την (2): $\beta = 1,25 \text{ mol}$. Τέλος, από την (1): $\alpha = 4,5 \text{ mol}$.

γ) Η απόδοση της αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί με βάση το αντιδρών σε έλλειμμα (O_2), ως εξής:

$$\alpha = \frac{x}{\beta} = \frac{0,75}{1,25} = 0,6 \text{ (60\%)}$$

Υδατικό διάλυμα περιέχει την ουσία $\text{A}(\text{aq})$ σε αρχική συγκέντρωση c_0 . Από τη

χρονική στιγμή $t = 0$ η ουσία A διασπάται σύμφωνα με την εξίσωση:



Μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα αποκαθίσταται χημική ισορροπία και η απόδοση της αντίδρασης βρέθηκε ίση με α .

Να αποδείξετε τη σχέση:

$$K_c = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha},$$

όπου K_c η σταθερά της χημικής ισορροπίας στη θερμοκρασία του πειράματος.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

M	$\text{A}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{B}(\text{aq}) + \text{Γ}(\text{aq})$		
Αρχικά	c_0	–	–
Μεταβολές	$-x$	x	x
X.I.	$c_0 - x$	x	x

Η απόδοση της αντίδρασης είναι: $\alpha = \frac{x \cdot V}{c_0 \cdot V} = \frac{x}{c_0}$, $x = \alpha \cdot c_0$

$$K_c = \frac{[B] \cdot [\Gamma]}{[A]} = \frac{x \cdot x}{c_0 - x} = \frac{\alpha^2 \cdot c_0^2}{c_0 - \alpha c_0} = \frac{\alpha^2 \cdot c_0}{1 - \alpha}$$

Για την ισορροπία: $\text{Br}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{BrCl}(\text{g})$, ισχύει $K_c = 9$, σε θερμοκρασία T.

α) Σε κενό δοχείο εισάγουμε 0,5 mol Br_2 και 0,5 mol Cl_2 σε θερμοκρασία T. Ποιος αριθμός mol BrCl θα έχει σχηματιστεί στην κατάσταση της ισορροπίας;

β) Σε άλλο δοχείο εισάγονται 2 mol BrCl στην ίδια θερμοκρασία T. Ποιες οι ποσότητες όλων των συστατικών της νέας ισορροπίας;

α)	mol	$\text{Br}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{BrCl}(\text{g})$		
Αρχικά		0,5	0,5	-
Μεταβολές		-x	-x	2x
X.I.		0,5 - x	0,5 - x	2x

ΛΥΣΗ

$$K_c = \frac{[\text{BrCl}]^2}{[\text{Br}_2] \cdot [\text{Cl}_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{0,5-x}{V}\right)^2} = \left(\frac{2x}{0,5-x}\right)^2 = 9, \quad \frac{2x}{0,5-x} = +3$$

Κρατώντας μόνο τη λύση με το +3, προκύπτει: $2x = 1,5 - 3x$, $5x = 1,5$, $x = 0,3$ mol. Έτσι, η ποσότητα του BrCl στην ισορροπία θα είναι: $2x = 0,6$ mol.

β)	mol	$\text{Br}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{BrCl}(\text{g})$		
Αρχικά		-	-	2
Μεταβολές		y	y	-2y
X.I.		y	y	2 - 2y

$$K_c = \frac{[\text{BrCl}]^2}{[\text{Br}_2] \cdot [\text{Cl}_2]} = 9,$$

$$\frac{2-2y}{y} = +3, \quad y = 0,4 \text{ mol}$$

Παρατηρήστε ότι στο β ερώτημα η αντίδραση γίνεται με φορά προς τα αριστερά, χωρίς όμως να αλλάξει μαθηματική έκφραση η σταθερά K_c που ισούται πάντα με 9, όταν αριθμητής είναι η $[\text{BrCl}]$!

Στην ισορροπία θα συνυπάρχουν: 0,4 mol Br_2 , 0,4 mol Cl_2 και $2 - 2y = 1,2$ mol BrCl .

Σε δοχείο όγκου $V = 2$ L περιέχονται σε ισορροπία 4 mol SO_3 , 4 mol SO_2 και 0,5 mol O_2 στους 227°C σύμφωνα με την εξίσωση: $2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$. Θερμαίνουμε το μίγμα της παραπάνω ισορροπίας στους 427°C , οπότε μετά την αποκατάσταση νέας ισορροπίας στο δοχείο περιέχονται 9 mol αερίων, συνολικά.

- α) Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς K_c στους 227°C .
 β) Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς K_c στους 427°C .
 γ) Να εξηγήσετε αν η αντίδραση, $2\text{SO}_3(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη.

α)	mol	$2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$		
	Αρχική Χ.Ι. (227°C)	4	4	0,5

$$K_c(227^\circ\text{C}) = \frac{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2} = \frac{\left(\frac{4}{V}\right)^2 \cdot \frac{0,5}{V}}{\left(\frac{4}{V}\right)^2} = \frac{0,5}{2} = 0,25$$

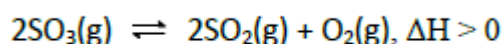
β) Στην αρχική ισορροπία έχουμε: $n_{\text{ολ}} = 4 + 4 + 0,5 = 8,5 \text{ mol}$. Επειδή με την αύξηση της θερμοκρασίας ο ολικός αριθμός mol αυξήθηκε, η ισορροπία μετατοπίστηκε προς τα δεξιά, όπου ο συνολικός αριθμός mol αυξάνεται.

mol	$2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$		
Αρχική Χ.Ι.	4	4	0,5
Μεταβολές	-2x	2x	x
Νέα Χ.Ι.	4 - 2x	4 + 2x	0,5 + x

$n_{\text{ολ}} = (4 - 2x) + (4 + 2x) + 0,5 + x = 9$, $x = 0,5 \text{ mol}$. Επομένως, στην νέα Χ.Ι. στους 427°C θα συνυπάρχουν: $4 - 2x = 3 \text{ mol SO}_3$, $4 + 2x = 5 \text{ mol SO}_2$ και $0,5 + x = 1 \text{ mol O}_2$.

$$K_c(427^\circ\text{C}) = \frac{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2} = \frac{\left(\frac{5}{V}\right)^2 \cdot \frac{1}{V}}{\left(\frac{3}{V}\right)^2} = \frac{25}{18}$$

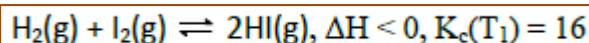
γ) Παρατηρούμε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίστηκε προς τα δεξιά. Αλλά με την αύξηση της θερμοκρασίας και σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier, η ισορροπία μετατοπίζεται προς την ενδόθερμη κατεύθυνση. Επομένως, η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη (εξώθερμη προς τα αριστερά):



Η μεταβολή της ενθαλπίας που τυχόν αναγράφεται σε μια χημική ισορροπία αντιστοιχεί πάντα στην αντίδραση προς τα δεξιά.

Σε δοχείο όγκου V που βρίσκεται σε θερμοκρασία T_1 εισάγουμε 1 mol H_2 , 1 mol

I_2 και 8 mol HI σε αέρια κατάσταση και αποκαθίσταται η ισορροπία:



α) Να εξετάσετε αν το σύστημα βρίσκεται ή όχι σε κατάσταση ισορροπίας.

β) Να υπολογίσετε τα mol όλων των σωμάτων στη χημική ισορροπία.

γ) Σε άλλο δοχείο όγκου V που βρίσκεται σε μικρότερη θερμοκρασία ($T_2 < T_1$) εισάγουμε 3 mol H_2 , 3 mol I_2 και 10 mol HI σε αέρια κατάσταση. Να προβλέψετε την κατεύθυνση προς την οποία θα εξελιχθεί αντίδραση.

ΛΥΣΗ

α) Υπολογίζουμε την τιμή του πηλίκου της αντίδρασης:

$$Q_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \left(\frac{\frac{8}{V}}{\frac{1}{V}} \right)^2 = 64 > 16 = K_c$$

Άρα θα εξελιχθεί αντίδραση με κατεύθυνση προς αριστερά:

β) Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας θα ισχύει:

mol	$\text{H}_2(\text{g})$	$+$	$\text{I}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2\text{HI}(\text{g})$
Αρχικά	1		1		8
Μεταβολές	x		x		-2x
X.I.	1+x		1+x		8-2x

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \left(\frac{\frac{8-2x}{V}}{\frac{1+x}{V}} \right)^2 = 4^2$$

$$\left(\frac{8-2x}{1+x} \right)^2 = 4^2, \quad 8-2x = 4+4x, \quad x = \frac{2}{3} \text{ mol}$$

Επομένως, στη χημική ισορροπία θα συνυπάρχουν: $5/3 \text{ mol H}_2$, $5/3 \text{ mol I}_2$ και $20/3 \text{ mol HI}$.

γ) Η αντίδραση είναι εξώθερμη προς τα δεξιά και επομένως στη νέα θερμοκρασία θα ισχύει: $K_c(T_2) > K_c(T_1) = 16$

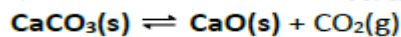
Υπολογίζουμε την τιμή του πηλίκου της αντίδρασης:

$$Q_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \left(\frac{\frac{10}{V}}{\frac{3}{V}} \right)^2 = \frac{100}{9} < 16$$

Επομένως το σύστημα δεν βρίσκεται σε ισορροπία και θα εξελιχθεί αντίδραση προς τα δεξιά.

Σε κενό δοχείο όγκου 20 L εισάγουμε 6 mol CaCO₃ και θερμαίνουμε στους

1227°C, οπότε αποκαθίσταται η χημική ισορροπία:



Η σταθερά της ισορροπίας έχει τιμή $K_c = 0,2$, στους 1227°C.

α) Πόσα mol CaCO₃ θα διασπαστούν μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας;

β) Αν σε άλλο δοχείο όγκου 60 L εισάγουμε 6 mol CaCO₃ και θερμάνουμε στους 1227°C τι θα συμβεί;

γ) Ποιος είναι ο ελάχιστος όγκος για ένα δοχείο, ώστε όταν θερμάνουμε 6 mol CaCO₃ στους 1227°C να διασπαστούν όλα;

Ο όγκος των στερεών είναι αμελητέος σε σχέση με τον όγκο του δοχείου.

α)	mol	CaCO ₃ (s)	CaO(s)	CO ₂ (g)
Αρχικά	6	—	—	—
Μεταβολές	-x	x	x	x
X.I.	6 - x	x	x	x

ΛΥΣΗ

$$K_c = [\text{CO}_2] = 0,2, \quad \frac{x}{V} = 0,2, \quad x = 0,2 \cdot 20 = 4 \text{ mol}$$

Επομένως θα διασπαστούν 4 mol CaCO₃(s) και θα παραμείνουν 6 - 4 = 2 mol CaCO₃(s).

β)	mol	CaCO ₃ (s)	CaO(s)	CO ₂ (g)
Αρχικά	6	—	—	—
Μεταβολές	-y	y	y	y
X.I.	6 - y	y	y	y

$$K_c = [\text{CO}_2] = 0,2, \quad \frac{y}{V} = 0,2, \quad y = 0,2 \cdot 60 = 12 \text{ mol}$$

Επομένως για την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας θα πρέπει να διασπαστούν 12 mol CaCO₃(s). Αφού έγινε εισαγωγή 6 mol CaCO₃(s) θα διασπαστεί όλη η ποσότητα αυτή και θα παραχθούν 6 mol CaO(s) και 6 mol CO₂(g). Η κατάσταση όμως της ισορροπίας δεν θα επιτευχθεί καθώς η [CO₂] είναι ίση με 6/60 = 0,1 < K_c = 0,2.

γ) Έστω V_{min} ο ελάχιστος όγκος του δοχείου, ώστε όταν σε αυτό θερμάνουμε 6 mol CaCO₃ στους 1227°C να διασπαστεί όλη η ποσότητα. Η κατάσταση αυτή αντιστοιχεί σε «οριακή» ισορροπία με την έννοια ότι η διάσπαση στην περίπτωση αυτή θα δώσει [CO₂] = K_c = 0,2 αλλά δεν έχει απομείνει ποσότητα CaCO₃(s). Ο όγκος αυτός είναι ο ελάχιστος καθώς αν γίνει μικρότερος, τότε [CO₂] > 0,2 M και θα πρέπει -για να επιτευχθεί ισορροπία να μετατοπιστεί προς τα αριστερά και άρα θα παραχθεί ποσότητα CaCO₃(s). Επομένως:

$$[\text{CO}_2] = 0,2 \text{ M}, \quad \frac{n_{\text{CO}_2}}{V_{\text{min}}} = 0,2, \quad V_{\text{min}} = \frac{6}{0,2} = 30 \text{ L}$$

0,01 mol I₂(s) εισάγεται σε δοχείο όγκου V και θερμοκρασίας θ°C που περιέχει

ισομοριακή ποσότητα H₂(g). Στη θερμοκρασία αυτή το I₂(s) εξαχνώνεται και αποκαθίσταται η ισορροπία: H₂(g) + I₂(g) ⇌ 2HI(g) με απόδοση 50%. Να υπολογίσετε πόσα επιπλέον mol I₂ πρέπει να προστεθούν στο δοχείο, χωρίς μεταβολή της θερμοκρασίας και του όγκου, ώστε η απόδοση της αντίδρασης να γίνει 80%.

[ΕΠΙΔΑΡΜΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2017]

mol	H ₂ (g)	+	I ₂ (g)	⇌	2HI(g)
Αρχικά	0,01		0,01		—
Μεταβολές	-x		-x		2x
X.I.	0,01 - x		0,01 - x		2x

ΛΥΣΗ

Οι αρχικές ποσότητες των δύο αντιδρώντων είναι σε στοιχειομετρική αναλογία και επομένως η απόδοση (α₁) της αντίδρασης εκφράζεται ως εξής:

$$\alpha_1 = \frac{x}{0,01} = 0,5, \quad x = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Στην ισορροπία θα συνυπάρχουν: $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_2(\text{g})$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol I}_2(\text{g})$ και 10^{-2} mol HI .

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{10^{-2}}{V}\right)^2}{\left(\frac{5 \cdot 10^{-3}}{V}\right)^2} = \frac{10^{-4}}{25 \cdot 10^{-6}} = \frac{100}{25} = 4$$

Με την προσθήκη της επιπλέον ποσότητας I₂, έστω λ mol, η απόδοση της αντίδρασης θα γίνει 80% (α₂ = 0,8). Κατασκευάζουμε το νέο πίνακα της ισορροπίας θεωρώντας την επιπλέον ποσότητα του I₂ στις αρχικές ποσότητες:

mol	H ₂ (g)	+	I ₂ (g)	⇌	2HI(g)
Αρχικά	0,01		0,01 + λ		—
Μεταβολές	-y		-y		2y
X.I.	0,01 - y		0,01 + λ - y		2y

Καθώς το H₂ είναι σε έλλειμμα, η απόδοση της αντίδρασης εκφράζεται ως εξής:

$$\alpha_2 = \frac{y}{0,01} = 0,8, \quad y = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Άρα, στη χημική ισορροπία θα συνυπάρχουν: $0,01 - y = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_2(\text{g})$, $0,01 + \lambda - y = (2 \cdot 10^{-3} + \lambda) \text{ mol I}_2(\text{g})$ και $16 \cdot 10^{-3} \text{ mol HI}$. Η σταθερά K_c δεν αλλάζει τιμή, καθώς η θερμοκρασία παραμένει σταθερή και επομένως:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{16 \cdot 10^{-3}}{V}\right)^2}{\left(\frac{2 \cdot 10^{-3}}{V}\right) \cdot \left(\frac{2 \cdot 10^{-3} + \lambda}{V}\right)}$$

$$4 = \frac{16^2 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 10^{-3} \cdot (2 \cdot 10^{-3} + \lambda)}, \quad 2 \cdot 10^{-3} + \lambda = 32 \cdot 10^{-3}, \quad \lambda = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

ΚΑΛΗ ΣΥΝΕΧΕΙΑ