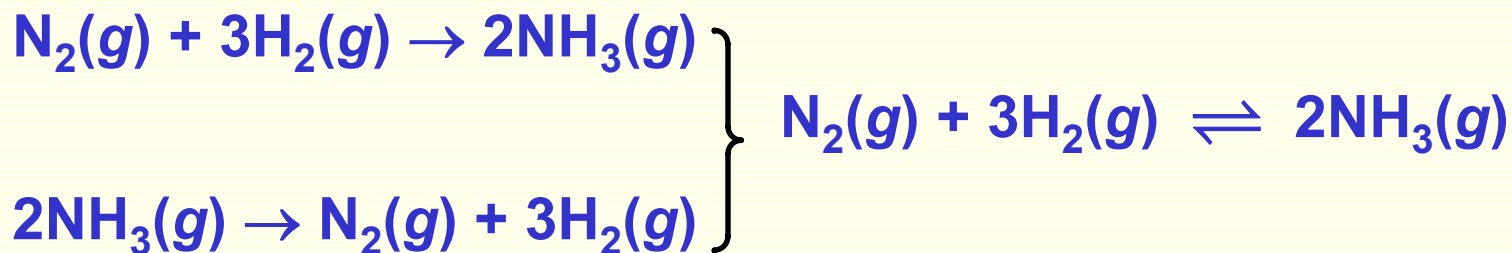


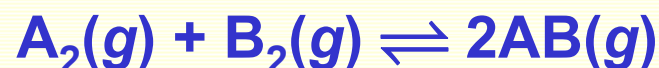
Χημική ισορροπία

Αμφίδρομες αντιδράσεις



Χημική ισορροπία

(δυναμική ισορροπία)



Νόμος ταχύτητας: $u_1 = k_1[\text{A}_2][\text{B}_2]$ $u_2 = k_2[\text{AB}]^2$

Στη θέση ισορροπίας: $u_1 = u_2$ και $k_1[\text{A}_2][\text{B}_2] = k_2[\text{AB}]^2$

$$\text{Σταθερά ισορροπίας} = \frac{[\text{AB}]^2}{[\text{A}_2][\text{B}_2]} = \frac{k_1}{k_2} = K_c$$

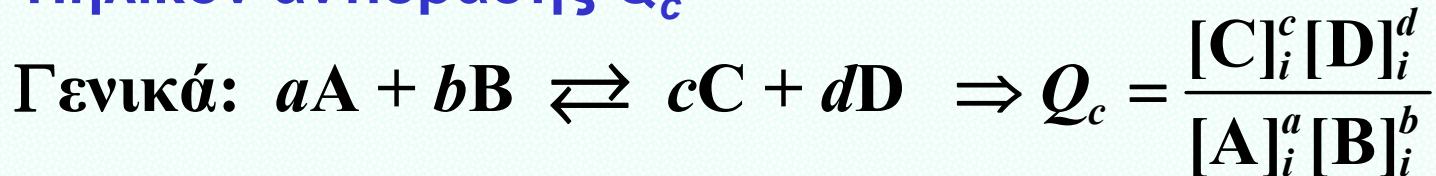
$$\text{Γενικά: } a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D} \Rightarrow K_c = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Νόμος δράσης των μαζών (Guldberg – Waage) ή νόμος της ΧΙ

Χημική ισορροπία

Πρόβλεψη της κατεύθυνσης μιας αντίδρασης

Πηλίκον αντίδρασης Q_c



$Q_c > K_c$ Αντίδραση προς τα αριστερά

$Q_c = K_c$ Αντίδραση σε ισορροπία

$Q_c < K_c$ Αντίδραση προς τα δεξιά

Άσκηση 14.8

Ένα δοχείο 10,0 L περιέχει 0,0015 mol CO_2 και 0,10 mol CO. Αν σε αυτό το δοχείο προστεθεί μικρή ποσότητα άνθρακα και η θερμοκρασία ανέβει στους 1000°C , θα σχηματισθεί περισσότερο CO; Η αντίδραση είναι



Η K_c στους 1000°C έχει τιμή 1,17. Υποθέστε ότι ο όγκος του αερίου στο δοχείο είναι 10,0 L.

Λύση

Μετατρέπουμε τα moles σε συγκεντρώσεις διαιρώντας δια του όγκου (10,0 L). Έτσι βρίσκουμε: 0,00015 M CO₂ και 0,010 M CO. Υπολογίζουμε το πηλίκον αντίδρασης Q_c.

$$Q_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{(0,010)^2}{(0,00015)} = 0,6\bar{6}6 = 0,67$$

Επειδή το Q_c = 0,67 είναι μικρότερο από την K_c (= 1,17), η αντίδραση θα οδεύσει προς τα δεξιά, σχηματίζοντας περισσότερο CO.

Σταθερές χημικής ισορροπίας

- Οι συγκεντρώσεις των προϊόντων στον αριθμητή ...
- Η K εξαρτάται από τη θερμοκρασία
- Για την αντίθετη αντίδραση, $K_c' = 1/K_c$
- Διαστάσεις της K_c
- Για ισορροπίες πολλών σταδίων $K_c = K_1K_2K_3..$
- Συγκεντρώσεις υγρών και στερεών σε ετερογενείς ισορροπίες:



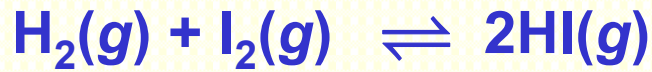
$$K_c = \frac{[\text{Fe}_3\text{O}_4][\text{H}_2]^4}{[\text{Fe}]^3[\text{H}_2\text{O}]^4}$$

$$K_c = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4}$$

- Η τιμή της K_c αποτελεί μέτρο για την απόδοση μιας αντίδρασης
- Για αέρια: $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$
- Διάφορα ονόματα της K_c : (α) Γινόμενο ιόντων νερού K_w
(β) Σταθερά διάστασης οξέος ή βάσης (K_a ή K_b)
(γ) Σταθερά γινομένου διαλυτότητας K_{sp} (δ) Σταθερά ασταθείας K_{inst}

Αρχή του Le Chatelier

➤ Συγκέντρωση



$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

➤ Θερμοκρασία



➤ Πίεση



➤ Καταλύτες

1. Τι θα κάνουμε αν θέλουμε μια από τις αρχικές ουσίες να αντιδράσει πλήρως;

2. Πώς μια αμφίδρομη αντίδραση θα οδηγηθεί προς τα προϊόντα;

Πείραμα 40: Ισορροπία μεταξύ χρωμικών και διχρωμικών ιόντων

Όργανα: Ογκομετρικός κύλινδρος 10 mL, δοκιμαστικοί σωλήνες, σταγονόμετρα

Χημικά: Διαλύματα K_2CrO_4 1 M, H_2SO_4 1 M, NaOH 2 M, HNO_3 2 M

Πορεία:

- 1.** Τοποθετήστε σε δοκιμαστικό σωλήνα 6 mL διαλύματος K_2CrO_4 και στη συνέχεια προσθέστε 3-4 σταγόνες διαλύματος H_2SO_4 . Αναμίξτε καλά το περιεχόμενο και παρατηρήστε το χρώμα του διαλύματος.
- 2.** Διαμοιράστε το παραπάνω διάλυμα σε τρεις δοκιμαστικούς σωλήνες. Κρατήστε τον ένα δοκιμαστικό σωλήνα στην άκρη για σύγκριση.
- 3.** Προσθέστε στο δεύτερο δοκιμαστικό σωλήνα διάλυμα NaOH κατά σταγόνες και υπό ανακίνηση, μέχρις ότου παρατηρήσετε αλλαγή στο χρώμα του διαλύματος.
- 4.** Προσθέστε στον τρίτο δοκιμαστικό σωλήνα 6 σταγόνες διαλύματος NaOH και κατόπιν 10 σταγόνες διαλύματος HNO_3 . Σημειώστε τις παρατηρήσεις σας.

Πείραμα 41: Επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης πάνω στη θέση ισορροπίας

Όργανα: Δοκιμαστικοί σωλήνες, σταγονόμετρα

Χημικά: Στερεό BiCl_3 , διάλυμα HCl 7 M

Πορεία:

- 1.** Τοποθετήστε μικρή ποσότητα BiCl_3 σε δοκιμαστικό σωλήνα και προσθέστε περίπου 1 mL νερού.
- 2.** Προσθέστε κατά σταγόνες διάλυμα HCl , μέχρις ότου διαλυθεί τελείως το λευκό ίζημα που σχηματίσθηκε στο προηγούμενο στάδιο.
- 3.** Προσθέστε πάλι νερό κατά σταγόνες και παρατηρήστε την εμφάνιση λευκού ιζήματος.

Πείραμα 42: Επίδραση της θερμοκρασίας πάνω στη θέση ισορροπίας

Όργανα: Δοκιμαστικοί σωλήνες, ογκομετρικός κύλινδρος 10 mL, σταγονόμετρο, υδρόλουτρο, θερμόμετρο

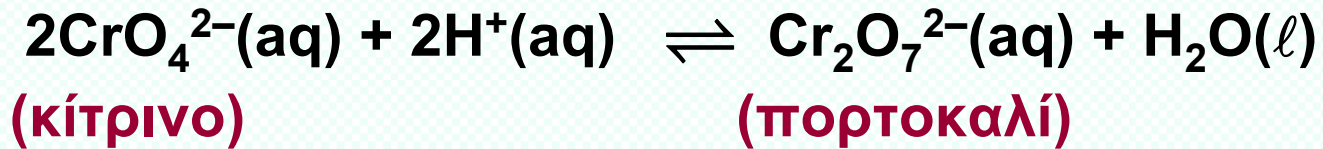
Χημικά: Αραιό διάλυμα I_2/KI (περίπου 3% m/V), πρόσφατο διάλυμα αμύλου (1% m/V)

Πορεία:

1. Τοποθετήστε 0,5 – 1 mL διαλύματος αμύλου σε δύο δοκιμαστικούς σωλήνες και ακολούθως προσθέστε 4 – 5 σταγόνες διαλύματος I_2/KI .
 2. Βυθίστε τον ένα δοκιμαστικό σωλήνα, καθώς και το θερμόμετρο στο υδρόλουτρο και θερμάνετε αργά μέχρι να φθάσετε στους 60°C.
 3. Αφαιρέστε τώρα το δοκιμαστικό σωλήνα από το υδρόλουτρο και τοποθετήστε τον για σύγκριση δίπλα στον άλλο δοκιμαστικό σωλήνα.
 4. Παρατηρήστε προσεκτικά όλες τις μεταβολές στις αποχρώσεις και στην έντασή τους, τόσο κατά τη θέρμανση όσο και κατά την ψύξη του διαλύματος.
- Προσοχή! Σε $T > 60^\circ C$ το άμυλο αποικοδομείται.

Πειραματικά αποτελέσματα

➤ Πείραμα 40: Ισορροπία μεταξύ χρωμικών και διχρωμικών ιόντων:



➤ Πείραμα 41: Επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης πάνω στη θέση ισορροπίας



(λευκό) οξειδίο χλωρίδιο του βισμούθιου



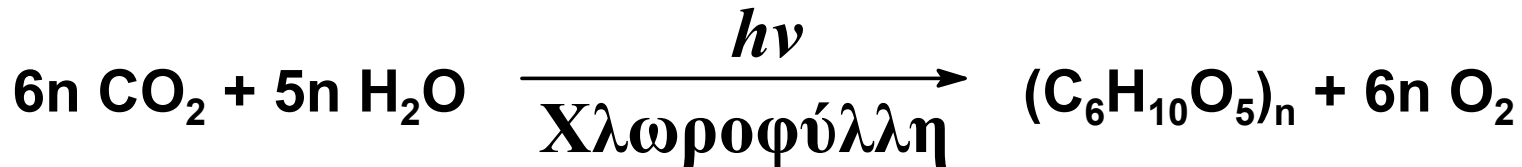
Πείραμα 42: Επίδραση της θερμοκρασίας πάνω στη θέση ισορροπίας



Άμυλο

Μη σακχαροειδής πολυσακχαρίτης $(C_6H_{10}O_5)_n$

Φωτοσύνθεση:



Άμυλο: ως αμυλόκοκκοι στα διάφορα όργανα των φυτών

Αμυλοπηκτίνη: περίβλημα αμυλοκόκκων (80 – 90%)

M.B. περίπου 1.000.000 amu

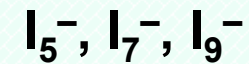
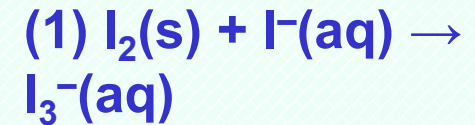
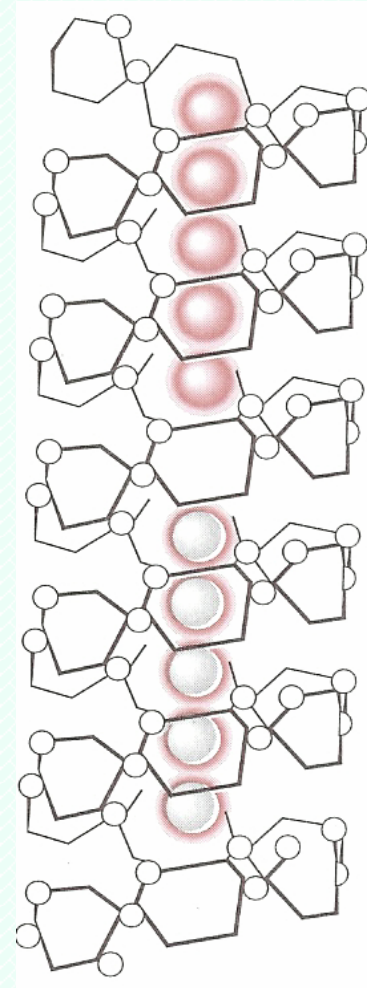
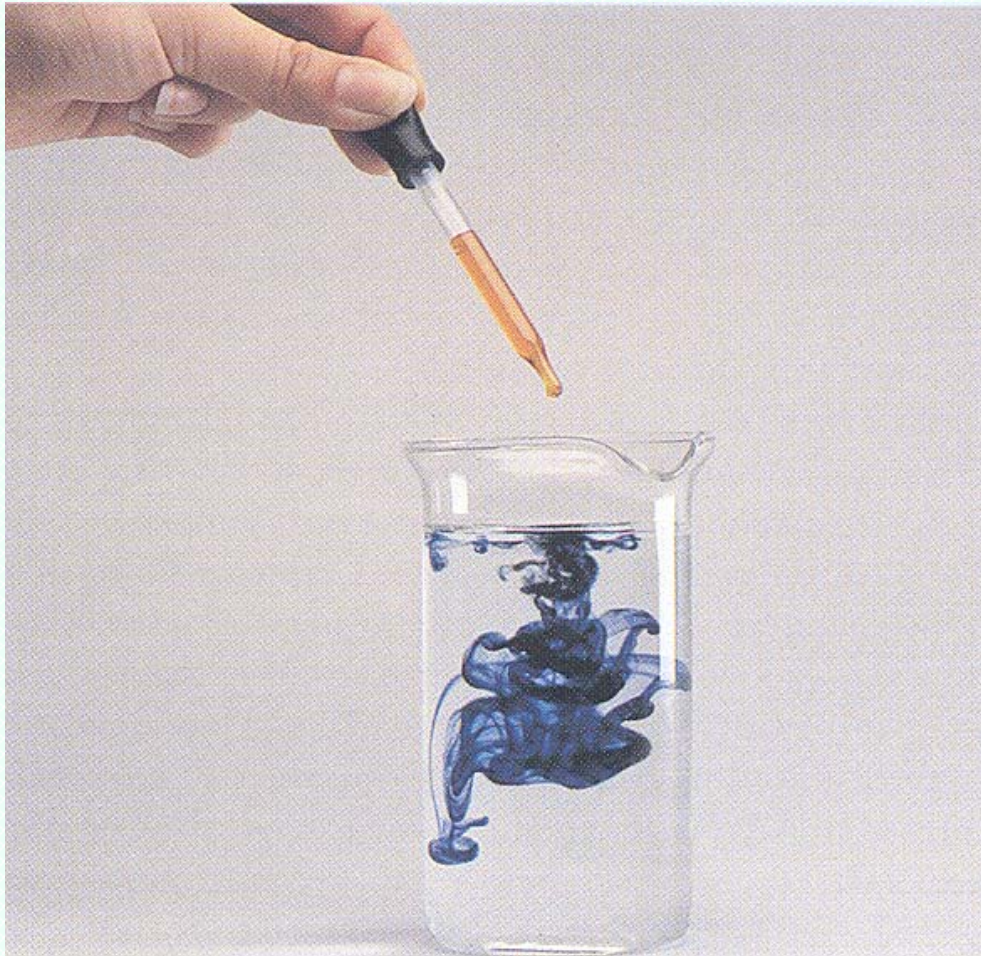
β-Αμυλόζη: εσωτερικό αμυλοκόκκων (20 – 10%)

M.B. περίπου 10.000 – 50.000 amu

β-Αμυλόζη + $I_2 \rightarrow$ έντονο μπλε χρώμα (ενώσεις εγκλείσεως)

Αμυλοπηκτίνη + $I_2 \rightarrow$ Πορφυρόχρωμο προϊόν

Ο σχηματισμός του συμπλόκου αμύλου-ιωδίου



(2) **β -αμυλόζη**
συστατικό του
αμύλου
(μακρομόριο από
μόρια γλυκόζης)

Ιόντα, όπως το I_5^- ,
ενσωματώνονται
μέσα στην έλικα
της αμυλόζης.

Ευαισθησία αντίδρασης: 2,5 μg I !!!

Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας πάνω στη θέση της χημικής ισορροπίας



Ενδόθερμη αντίδραση



Σε θερμοκρασία δωματίου, το μίγμα ισορροπίας είναι κυανό λόγω των ιόντων CoCl_4^{2-} . Όταν το μίγμα ισορροπίας ψύχεται σε παγόλουτρο, αλλάζει το χρώμα του σε ρόδινο λόγω των ιόντων $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

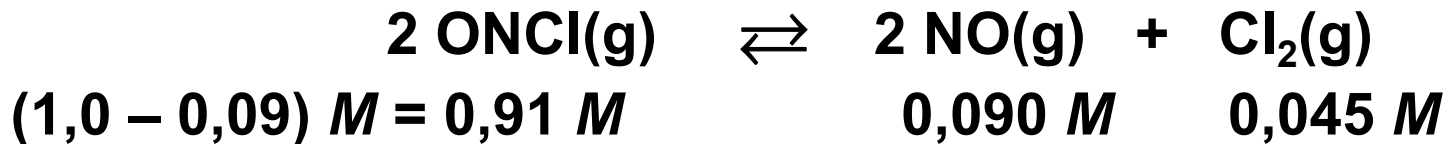
Άσκηση 3

Σε θερμοκρασία 500 K, 1,00 mol νιτροσυλοχλωριδίου, ONCl(g), εισάγεται σε δοχείο όγκου 1,0 L. Στην κατάσταση ισορροπίας έχει διασταθεί το 9,0% του ONCl(g):



Υπολογίστε την τιμή της σταθεράς K για την ισορροπία στα 500 K.

$$[\text{ONCl}]_{\text{αρχική}} = 1,0 \text{ mol/L}$$



$$K = \frac{(0,090)^2 (0,045)}{(0,91)^2} = 4,4 \times 10^{-4}$$

Άσκηση 4

Για την αντίδραση



$K = 0,08$ στους 400°C και $K = 0,41$ στους 600°C . Πρόκειται για εξώθερμη ή ενδόθερμη αντίδραση;

Για ενδόθερμες αντιδράσεις, οι ποσότητες των προϊόντων αυξάνονται με αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό σημαίνει ότι, για ενδόθερμες αντιδράσεις, η K είναι μεγαλύτερη σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Δηλαδή, εδώ πρόκειται για ενδόθερμη αντίδραση.

Άσκηση 5

Έστω η γενική αμφίδρομη αντίδραση



Αν οι ουσίες A, B, C και D είναι αέρια, να βρεθεί ή σχέση που συνδέει τις σταθερές K_p και K_c .

$$K_p = \frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_A)^a (p_B)^b} \quad \text{Για ιδανική συμπεριφορά αερίων} \Rightarrow pV = nRT \Rightarrow p = \frac{n}{V}RT$$

$$n/V = [A], [B], \dots \Rightarrow p_A = [A]RT \Rightarrow (p_A)^a = [A]^a (RT)^a$$

$$K_p = \frac{[C]^c [RT]^c \cdot [D]^d [RT]^d}{[A]^a [RT]^a \cdot [B]^b [RT]^b} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} [RT]^{c+d-a-b}$$

$$\Rightarrow K_p = K_c (RT)^{c+d-a-b} \quad \Rightarrow K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

Άσκηση 6

Για την ισορροπία



στα 800 K, η K_p είναι ίση με 0,220 atm. Υπολογίστε τη συγκέντρωση του $\text{CO}_2(\text{g})$ σε mol/L που βρίσκεται σε ισορροπία με τα στερεά CaCO_3 και CaO σε αυτή τη θερμοκρασία.

$$K_p = p(\text{CO}_2) = 0,220 \text{ atm}$$

$$PV = nRT \Rightarrow$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2} V}{RT} = \frac{(0,220 \text{ atm})(1,00 \text{ L})}{0,0821 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(800 \text{ K})} = 3,35 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow C_{\text{CO}_2} = 3,35 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Άσκηση 7

Δίνονται οι σταθερές για τις παρακάτω ισορροπίες:



Υπολογίστε την τιμή της K για την ισορροπία:



Άσκηση 7

$$K = \frac{K_3^4}{K_1^2 K_2^2} \frac{(4,1 \times 10^{-9})^4}{(3,4 \times 10^{-18})^2 (4,6 \times 10^{-3})^2} = 1,2 \times 10^6$$

Άσκηση 8

Η μέθοδος Deacon χρησιμοποιείται για την παρασκευή Cl_2 από HCl , ιδιαίτερα σε περιπτώσεις που το HCl σχηματίζεται σε μεγάλες ποσότητες ως παραπροϊόν διαφόρων χημικών διεργασιών:



Ένα μίγμα HCl , O_2 , H_2O και Cl_2 φέρεται σε ισορροπία στους 400°C . Ποια θα είναι η επίδραση στην ποσότητα του παραγομένου $\text{Cl}_2(\text{g})$ κατά την παραπάνω ισορροπία:

- (α) Αν προστεθεί επιπλέον $\text{O}_2(\text{g})$ στο μίγμα υπό σταθερό όγκο;
- (β) Αν απομακρυνθεί $\text{HCl}(\text{g})$ από το μίγμα της αντίδρασης;
- (γ) Αν μεταφερθεί το μίγμα σε άλλο δοχείο, διπλάσιου όγκου;
- (δ) Αν προστεθεί στο μίγμα της αντίδρασης ένας καταλύτης;
- (ε) Αν αυξηθεί η θερμοκρασία στους 500°C ;



Άσκηση 8

(α) Προσθήκη $O_2(g)$: \Rightarrow προς τα δεξιά, λόγω αύξησης της συγκέντρωσης ενός των αντιδρώντων (περισσότερο Cl_2)

(β) Απομάκρυνση $HCl(g)$: \Rightarrow προς τα αριστερά, λόγω ελάττωσης της συγκέντρωσης ενός των αντιδρώντων (λιγότερο Cl_2)

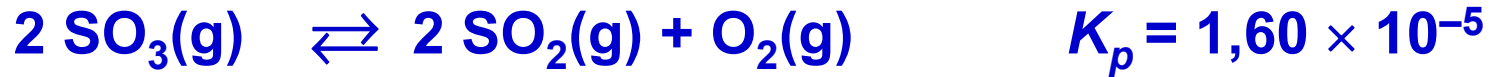
(γ) Διπλασιασμός του όγκου (ισοδυναμεί με ελάττωση της πίεσης): \Rightarrow προς τα αριστερά, όπου έχουμε μεγαλύτερο αριθμό μορίων (λιγότερο Cl_2)

(δ) Προσθήκη καταλύτη: \Rightarrow καμία μεταβολή επειδή ο καταλύτης επηρεάζει *εξίσου* τις ταχύτητες των δύο αντιδράσεων

(ε) Αύξηση θερμοκρασίας: \Rightarrow προς τα αριστερά, επειδή η αντίδραση είναι εξώθερμη (λιγότερο Cl_2)

Άσκηση 9

Ξεκινώντας με $\text{SO}_3(\text{g})$ σε πίεση 1,000 atm, ποια θα είναι η ολική πίεση, όταν αποκατασταθεί η παρακάτω ισορροπία στα 700 K;



Η μερική πίεση p_i κάθε αερίου στο μίγμα είναι: $p_i = (n_i/V)RT$



Αρχικά: 1 atm 0 0

Μεταβολή: -2x 2x x

Ισορροπία: 1-2x 2x x

$$K_p = \frac{(p_{\text{SO}_2})^2 (p_{\text{O}_2})}{(p_{\text{SO}_3})^2} = \frac{(2x)x}{(1-2x)^2} = 1,60 \times 10^{-5}$$



Άσκηση 9

$$1 - 2x \approx 1 \Rightarrow 4x^3 = 1,60 \times 10^{-5} \Rightarrow x = 1,59 \times 10^{-2} \approx 0,0159$$

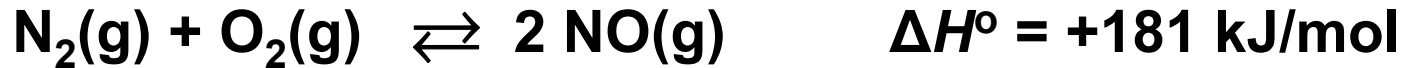
$$\Rightarrow p_{\text{O}_2} = 0,0159 \text{ atm}, \quad p_{\text{SO}_2} = 0,0318 \text{ atm},$$

$$p_{\text{SO}_3} = (1,000 - 0,0318) \text{ atm} = 0,968 \text{ atm}$$

$$P_{\text{ολ}} = (0,0159 + 0,0318 + 0,968) \text{ atm} = 1,0157 \text{ atm} = 1,016 \text{ atm}$$

Άσκηση 10

Η αντίδραση



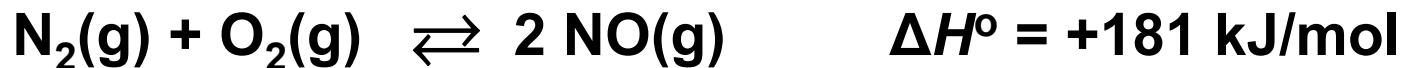
λαμβάνει χώρα κάθε φορά που μια ουσία καίγεται στον αέρα. Η αντίδραση αυτή γίνεται και στις μηχανές εσωτερικής καύσεως και οδηγεί στο σχηματισμό οξειδίων του αζώτου, συστατικών του φωτοχημικού νέφους. Μηχανές υψηλής συμπίεσης, όπως αυτές των μεγάλων οχημάτων, λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες.

(α) Ποια επίδραση έχουν αυτές οι υψηλές θερμοκρασίες στην παραγωγή $\text{NO}(\text{g})$ κατά την παραπάνω αντίδραση;

(β) Πώς επηρεάζει η υψηλή θερμοκρασία την ταχύτητα, με την οποία παράγεται το $\text{NO}(\text{g})$;



Άσκηση 10



(α) Οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν τη δεδομένη ενδόθερμη αντίδραση και συνεπώς την παραγωγή NO(g)

(β) Στις υψηλές θερμοκρασίες αυξάνεται ο αριθμός των συγκρούσεων των μορίων N₂ και O₂, άρα και η ταχύτητα, με την οποία παράγεται το NO(g);