

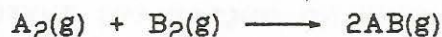
**ΝΙΚΟΛΑΟΥ Δ. ΚΛΟΥΡΑ**  
Επίκουρου Καθηγητή  
του Πανεπιστημίου Πατρών

**ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ**  
**ΓΕΝΙΚΗΣ**  
**ΚΑΙ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ**  
**ΧΗΜΕΙΑΣ**

## [3.11] ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

### Ταχύτητα αντιδράσεως

Εστω η υποθετική αντίδραση:



Κατά τη διάρκεια αυτής της αντίδρασης οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων  $[A_2]$  και  $[B_2]$  συνεχώς ελαττώνονται, ενώ ταυτόχρονα η συγκέντρωση του προϊόντος  $[AB]$  συνεχώς αυξάνει. Η ταχύτητα της αντίδρασης είναι ένα μέτρο του πόσο γρήγορα λαμβάνουν χώρα οι μεταβολές αυτές.

Στο παράδειγμά μας η ταχύτητα αντίδρασης  $v$  θα μπορούσε να εκφραστεί ως η αύξηση της συγκέντρωσης του προϊόντος,  $\Delta[AB]$ , ή η ελάττωση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων,  $\Delta[A_2]$  και  $\Delta[B_2]$ , σ' ένα δεδομένο χρονικό διάστημα  $\Delta t$ :

$$v = \frac{\Delta[AB]}{\Delta t} \quad \eta \quad v = \frac{-\Delta[A_2]}{\Delta t} \quad \eta \quad v = \frac{-\Delta[B_2]}{\Delta t}$$

Αν οι συγκεντρώσεις εκφράζονται σε mol/L και ο χρόνος σε δευτερόλεπτα (s), η ταχύτητα αντίδρασης θα έχει διαστάσεις

$$\text{mol/L s}$$

Αποδεικνύεται εύκολα με τη χρησιμοποίηση αριθμητικού παραδείγματος, ότι η ταχύτητα της αντίδρασης που βασίζεται στη μεταβολή  $\Delta[AB]$  δεν είναι αριθμητικά ίση με την ταχύτητα που βασίζεται στη μεταβολή  $\Delta[A_2]$  ή  $\Delta[B_2]$ . Για το λόγο αυτό σε ανάλογες περιπτώσεις πρέπει να καθορίζεται η βάση μετρήσεως της ταχύτητας αντιδράσεως.

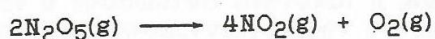
Για να μετρηθεί πειραματικά η ταχύτητα μίας αντίδρασης πρέπει να βρεθεί τρόπος προσδιορισμού των συγκεντρώσεων σε ορισμένους χρόνους και σ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης, χωρίς ταυτόχρονα να παρενοχλείται η αντίδραση. Οι καλύτερες μέθοδοι για τέτοιους προσδιορισμούς στηρίζονται στη συνεχή μέτρηση μίας ιδιότητας (πχ πίεση, όγκος, αγωγιμότητα, pH, χρώμα, ιξώδες), η οποία μεταβάλλεται καθώς προχωρεί η αντίδραση.

Η ταχύτητα αντιδράσεως επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι η φύση των αντιδρώντων σωμάτων, η συγκέντρωση των αντιδρώντων σωμάτων, η πίεση (για αντιδράσεις αερίων), η επιφάνεια επαφής (για ετερογένηι αντιδράσεις), η θερμοκρασία, οι ακτινοβολίες και οι καταλύτες.

#### Ταχύτητα αντίδρασης και συγκεντρώσεις

Πειραματικά διαπιστώνεται ότι αύξηση τής συγκέντρωσης των αντιδρώντων σωμάτων συνεπάγεται αύξηση τής ταχύτητας μιάς αντίδρασης. Η μαθηματική έκφραση, η οποία συσχετίζει τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων προς την ταχύτητα μιάς χημικής αντίδρασης ονομάζεται εξίσωση ή Νόμος ταχύτητας τής αντίδρασης.

Εστω για παράδειγμα η διάσπαση:

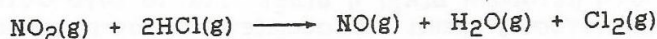


για την οποία η εξίσωση ταχύτητας βρέθηκε ότι είναι

$$v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

Η έκφραση αυτή μάς λέει ότι η ταχύτητα είναι ευθέως ανάλογη τής συγκέντρωσης του  $\text{N}_2\text{O}_5$ , δηλ. αν για παράδειγμα η συγκέντρωση του  $\text{N}_2\text{O}_5$  διπλασιασθεί, διπλασιάζεται και η ταχύτητα τής αντίδρασης. Η σταθερά  $k$  ονομάζεται σταθερά ταχύτητας. Η μορφή του Νόμου ταχύτητας, καθώς επίσης και η τιμή τής σταθεράς  $k$  προσδιορίζονται πειραματικά. Η αριθμητική τιμή τής  $k$  εξαρτάται απ' όλους τους άλλους παράγοντες (θερμοκρασία, πίεση κλπ) που επηρεάζουν την ταχύτητα, εκτός από τη συγκέντρωση.

Η ταχύτητα τής αντίδρασης



βρέθηκε ότι είναι

$$v = k[\text{NO}_2][\text{HCl}]$$

Διπλασιασμός τής συγκέντρωσης του  $\text{NO}_2$  ή του  $\text{HCl}$  διπλασιάζει την ταχύτητα τής αντίδρασης. Αν οι συγκεντρώσεις και των δυο αντιδρώντων διπλασιασθούν ταυτόχρονα, η ταχύτητα τής αντίδρασης θα τετραπλασιασθεί.

Για την αντίδραση



ο Νόμος ταχύτητας βρέθηκε ότι είναι

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$

Αυτό σημαίνει ότι με διπλασιασμό της συγκέντρωσης του NO η ταχύτητα αντιδράσεως τετραπλασιάζεται, ενώ διπλασιασμός της συγκέντρωσης του H<sub>2</sub> συνεπάγεται διπλασιασμό και της ταχύτητας v. Αν οι συγκεντρώσεις του NO και του H<sub>2</sub> διπλασιασθούν ταυτόχρονα, η ταχύτητα της αντίδρασης θα οκταπλασιασθεί.

Η τάξη μίας αντίδρασης δίνεται από το άθροισμα των εκθετών των συγκεντρώσεων που περιλαμβάνει ο Νόμος ταχύτητας. Έτσι, η διάσπαση του N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> είναι πρώτης τάξεως, η αντίδραση ανάμεσα στο NO<sub>2</sub> και HCl είναι πρώτης τάξεως ως προς NO<sub>2</sub>, πρώτης τάξεως ως προς HCl και δευτέρας τάξεως συνολικά. Η αντίδραση μεταξύ NO και H<sub>2</sub> είναι δευτέρας τάξεως ως προς NO, πρώτης τάξεως ως προς H<sub>2</sub> και τρίτης τάξεως συνολικά. Η τάξη μίας αντίδρασης δεν είναι οπωσδήποτε κάποιος ακέραιος αριθμός. Η διάσπαση της ακεταλδεύδης (CH<sub>3</sub>CHO) στους 450°C



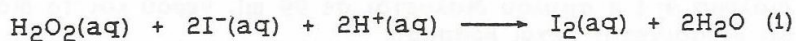
ακολουθεί το Νόμο ταχύτητας

$$v = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

που σημαίνει ότι η τάξη της αντίδρασης είναι 3/2.

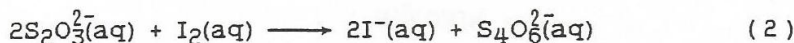
Είναι φανερό ότι, αφού ο Νόμος ταχύτητας προκύπτει πειραματικά και δεν εξάγεται από τη χημική εξίσωση της αντίδρασης, το ίδιο θα ισχύει και για την τάξη μίας αντίδρασης.

**Πείραμα 36.** Εξάρτηση της ταχύτητας της αντίδρασης



από τη συγκέντρωση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Κατά την ανάμιξη διαλυμάτων  $\text{H}_2\text{O}_2$  και  $\text{KI}$  σε όξινο περιβάλλον λαμβάνει χώρα αμέσως η αντίδραση (1). Το παραγόμενο μοριακό  $\text{I}_2$  σχηματίζει με άμυλο ένωση χαρακτηριστικού μπλε χρώματος. Αν όμως στο μίγμα έχει προστεθεί ορισμένη ποσότητα θειοθειικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), τότε το μοριακό ιώδιο που παράγεται στην (1), αντιδρά παραπέρα και δίνει πάλι ιόντα  $\text{I}^-$ :



Επομένως, το μπλε χρώμα της ένωσης ιωδίου-αμύλου δεν θα εμφανίζεται, όσο χρόνο εξακολουθεί να υπάρχει στο μίγμα  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Η αντίδραση (2) είναι ταχύτερη της (1). Έτσι, ο χρόνος που απαιτείται για να καταναλωθεί ορισμένη ποσότητα  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , εξαρτάται από την ταχύτητα με την οποία παράγεται το  $\text{I}_2$  στην αντίδραση (1). Όσο γρηγορότερα παράγεται το  $\text{I}_2$ , τόσο λιγότερος χρόνος απαιτείται για να καταναλωθεί το  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Όμως η ταχύτητα παραγωγής του  $\text{I}_2$  εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων σωμάτων. Στην προκειμένη περίπτωση διατηρούμε σταθερές τις συγκεντρώσεις των ιόντων  $\text{I}^-$  και  $\text{H}^+$  και μεταβάλλουμε μόνο τη συγκέντρωση του  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Όργανα: Ογκομετρικές φιάλες 100 και 1000 mL, ογκομετρικοί κύλινδροι 10 και 100 mL, ποτήρια ζέσεως 100 και 250 mL, φιάλες στενόλαιμες με πώμα 250 mL, σιφώνια 5, 10, 15 και 20 mL, ξυγός ακριβείας, χρονόμετρο.

Χημικά: Διάλυμα  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30% w/w), διάλυμα  $\text{HCl}$  2M,  $\text{KI}(\text{s})$ , άμυλο,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{s})$

Πορεία:

#### A. Παρασκευή διαλυμάτων

1. Παρασκευάστε κατά τα γνωστά τα εξής διαλύματα:

Διάλυμα 1: 10 mL διαλύματος  $\text{H}_2\text{O}_2$  αναμιγνύονται με 90 mL νερού.

Διάλυμα 2: 8,3 g  $\text{KI}$  διαλύονται στο νερό. Ακολουθεί αραιώση με νερό στα 100 mL.

Διάλυμα 3: 6,2 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  διαλύονται στο νερό. Ακολουθεί αραιώση με νερό στα 1000 mL.

Διάλυμα 4: 1 g άμυλου διαλύεται σε 99 mL νερού και το διάλυμα θερμαίνεται μέχρι βρασμού.

Διάλυμα 5: 40 mL από το διάλυμα 3, 20 mL από το διάλυμα 2 και 10 mL από το διάλυμα 4 αραιώνονται με νερό στα 200 mL.

2. Παρασκευάστε στη συνέχεια τα ακόλουθα διαλύματα  $H_2O_2$

	Όγκος διαλ. $H_2O_2$ (mL)	όγκος διαλ. HCl (mL)	όγκος νερού (mL)
Διάλυμα 6:	5	10	185
Διάλυμα 7:	10	10	180
Διάλυμα 8:	15	10	175
Διάλυμα 9:	20	10	170

**B. Διεξαγωγή αντιδράσεων**

1. Μεταφέρετε με σιφώνιο 20,0 mL από το διάλυμα 5, σ' ένα ποτήρι ζέσεως 100 mL και 20,0 mL από το διάλυμα 6 σ' ένα δεύτερο ποτήρι ζέσεως 100 mL.

2. Προσθέστε γρήγορα το διάλυμα 5 στο διάλυμα 6, αρχίζοντας, ταυτόχρονα με την ανάμιξη, και τη μέτρηση του χρόνου.

3. Αναδεύστε το υγρό και μετρήστε το χρόνο μέχρι τη στιγμή που θα εμφανισθεί το μπλε χρώμα ιωδίου-αμύλου.

4. Επαναλάβετε τα στάδια B 1-3 με τον ίδιο ακριβώς τρόπο, χρησιμοποιώντας στη θέση του διαλύματος 6, διαδοχικά τα διαλύματα 7, 8 και 9.

**Ερωτήσεις**

1. Με βάση τη σχέση των συγκεντρώσεων του  $H_2O_2$  σ' όλες τις αντιδράσεις και τη σχέση των αντίστοιχων χρόνων που μετρήσατε, βρείτε την εξάρτηση της ταχύτητας της αντίδρασης (1) από τη συγκέντρωση του  $H_2O_2$ .

2. Ποιές είναι κατά τη γνώμη σας οι κυριώτερες πηγές σφάλματος στο Πείραμα 36;

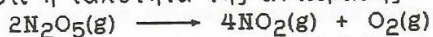
3. Για την αντίδραση  $A + B \longrightarrow C$  προέκυψαν από τρία πειράματα τα εξής δεδομένα:

[A]	[B]	ταχύτητα σχηματισμού του C (mol/L s)
0,30	0,15	$7,0 \cdot 10^{-4}$
0,60	0,30	$2,8 \cdot 10^{-3}$
0,30	0,30	$1,4 \cdot 10^{-3}$

(a) Ποιός ο Νόμος ταχύτητας της αντίδρασης;

(b) Ποιά η αριθμητική τιμή της σταθεράς ταχύτητας K;

4. Εστω ότι η ταχύτητα της αντίδρασης



εκφράζεται από τη σχέση  $v = \Delta[\text{O}_2]/\Delta t$ .

Να εκφρασθεί η ταχύτητα  $v$  της αντίδρασης με βάση τις αντίστοιχες μεταβολές του  $\text{N}_2\text{O}_5$  και  $\text{NO}_2$ .

5. Στους  $325^\circ\text{C}$  το  $\text{NO}_2(\text{g})$  αντιδρά με  $\text{CO}(\text{g})$  παρέχοντας  $\text{NO}(\text{g})$  και  $\text{CO}_2(\text{g})$ :



Παρατηρείται ότι η ταχύτητα της αντίδρασης δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση του  $\text{CO}(\text{g})$ . Από τα παρακάτω πειραματικά δεδομένα προσδιορίστε το Νόμο ταχύτητας και την τιμή της σταθεράς ταχύτητας:

$[\text{NO}_2]$ (mol/L)	ταχύτητα (mol/L s)
0,15	0,011
0,30	0,045
0,60	0,18
0,90	0,40

6. Ο νόμος ταχύτητας για την αντίδραση  $\text{A} \longrightarrow \text{B} + \text{C}$  δίνεται υπό τη μορφή:

$$\text{ταχύτητα εξαφάνισης του A} = k[\text{A}]^x$$

Η τιμή της σταθεράς ταχύτητας  $k$  είναι 0,100 (μονάδες απροσδιόριστες) και  $[\text{A}] = 0,050$  mol/L. Ποιές οι μονάδες της  $k$  και ποιά η ταχύτητα της αντίδρασης (σε mol/L s), αν η αντίδραση είναι: (a) μηδενικής τάξεως ως προς A, (b) πρώτης τάξεως ως προς A, (c) δευτέρας τάξεως ως προς A;

7. Το σουλφουρυλοχλωρίδιο ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) διάσπεται κατά την αντίδραση:



Χρησιμοποιήστε τα ακόλουθα δεδομένα για να υπολογίσετε την τάξη της αντίδρασης ως προς  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ :

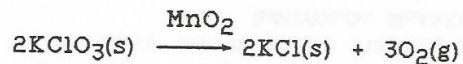
$[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$ (mol/L)	ταχύτητα (mol/L s)
0,10	$2,2 \cdot 10^{-6}$
0,20	$4,4 \cdot 10^{-6}$
0,30	$6,6 \cdot 10^{-6}$
0,40	$8,8 \cdot 10^{-6}$

### [3.12] ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ - ΚΑΤΑΛΥΣΗ

#### Γενικά

Η ταχύτητα μιάς αντίδρασης εξαρτάται κυρίως από τη φύση των αντιδρώντων σωμάτων, αλλά και από διάφορους άλλους παράγοντες, όπως είναι η θερμοκρασία, η πίεση, η συγκέντρωση των αντιδρώντων σωμάτων και η παρουσία ορισμένων ξένων ουσιών. Οι ουσίες αυτές, οι οποίες ακόμα και σε ελάχιστες ποσότητες αυξάνουν την ταχύτητα μιάς χημικής αντίδρασης, χωρίς να καταναλώνονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, ονομάζονται καταλύτες και το φαινόμενο κατάλυση.

Πχ, το οξυγόνο μπορεί να παρασκευασθεί με θερμική διάσπαση κλωρικού καλίου ( $\text{KClO}_3$ ). Η διάσπαση όμως αυτή γίνεται ταχύτερα και σε χαμηλότερη θερμοκρασία, αν στο  $\text{KClO}_3$  προστεθεί μικρή ποσότητα  $\text{MnO}_2$ :



Ο καταλύτης ( $\text{MnO}_2$ ) γράφεται πάνω από το βέλος της χημικής εξίσωσης, επειδή η παρουσία του δεν επηρεάζει τη στοιχειομετρία της αντίδρασης.

Η αύξηση της ταχύτητας μιάς αντίδρασης δεν είναι αποτέλεσμα της απλής παρουσίας του καταλύτη. Μια καταλυόμενη αντίδραση ακολουθεί μια νέα πορεία (μηχανισμό), η οποία είναι διαφορετική από εκείνη που ακολουθεί η αντίδραση χωρίς την παρουσία του καταλύτη. Ας πάρουμε για παράδειγμα μια αντίδραση που λαμβάνει χώρα χωρίς την παρουσία κατάλυτη, με συγκρούσεις ανάμεσα στα μόρια A και B:



Παρουσία τώρα ενός καταλύτη C η παραπάνω αντίδραση μπορεί ν' αλλάξει πορεία και να πραγματοποιηθεί σε δυο στάδια:



Στο πρώτο στάδιο ο καταλύτης αντιδρά με την ουσία A και



σχηματίζει την ένωση AC, η οποία στο επόμενο στάδιο αντιδρά ταχύτατα με την ουσία B, παρέχοντας το προϊόν AB και ελευθερώνοντας τον καταλύτη. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται συνέχεια. Έτσι, θεωρητικά τουλάχιστον, με την ίδια (μικρή) ποσότητα καταλύτη είναι δυνατόν να μετατραπεί απεριόριστη ποσότητα αντιδρώντων σωμάτων σε προϊόντα, χωρίς ο καταλύτης να έχει υποστεί τελικά κάποια αλλοίωση. Στην πράξη όμως ο καταλύτης αλλοιώνεται (λόγω "δηλητηρίασεως" του από ξένες προσμίξεις, συμμετοχής του σε δευτερεύουσες αντιδράσεις κλπ) και η αποτελεσματικότητά του βαθμιαία ελαττώνεται. Για το λόγο αυτό πρέπει κατά διαστήματα να αντικαθίσταται ή να αναγεννιέται.

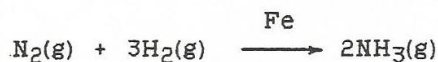
#### Ομογενής και ετερογενής κατάλυση

Οι καταλυτικές αντιδράσεις διακρίνονται συνήθως σε δυο κατηγορίες, τις ομογενείς και τις ετερογενείς. Σαν ομογενής χαρακτηρίζεται μια καταλυτική αντίδραση, όταν ο καταλύτης και τα αντιδρώντα σώματα βρίσκονται στην ίδια φάση (συνήθως αέρια ή υγρή). Παράδειγμα ομογενούς κατάλυσης αποτελεί η παρασκευή  $H_2SO_4$  με τη μέθοδο των μολυβδίνων θαλάμων, κατά την οποία τόσο τα αντιδρώντα σώματα ( $SO_2$ ,  $O_2$ ) όσο και ο καταλύτης ( $NO_2$ ,  $NO$ ) βρίσκονται στην ίδια (αέρια) φάση.

Σαν ετερογενής χαρακτηρίζεται η καταλυτική αντίδραση, κατά την οποία ο καταλύτης και τα αντιδρώντα σώματα βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις. Πχ η παρασκευή  $H_2SO_4$  με τη μέθοδο της επαφής: τα αντιδρώντα σώματα ( $SO_2$ ,  $O_2$ ) είναι αέρια, ενώ ο καταλύτης ( $V_2O_5$ ) στερεό.

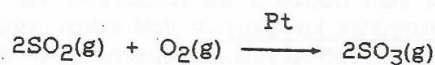
Επειδή η αντίδραση συντελείται ακριβώς πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη, αυτός παρασκευάζεται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να εξασφαλίζονται μεγάλα εμβαδά επιφάνειας ανά μονάδα μάζας του καταλύτη (μέταλλα, οξείδια μετάλλων κλπ σε λεπτότατο διαμερισμό ή σπογγώδη μορφή). Όμως όλα τα επιφανειακά άτομα ενός καταλύτη δεν θεωρούνται το ίδιο αποτελεσματικά. Τα σημεία της επιφάνειας που εμφανίζουν καταλυτική δράση χαρακτηρίζονται σαν ενεργά κέντρα του καταλύτη.

Η δραστηριότητα ενός καταλύτη μπορεί να αυξηθεί, αν η επιφάνεια του μεταβληθεί με την προσθήκη ορισμένων ουσιών, οι οποίες ονομάζονται προωθητές. Έτσι, στη σύνθεση της αμμωνίας



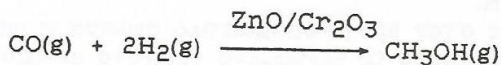
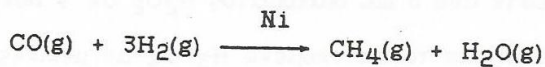
η καταλυτική δράση του σιδήρου ενισχύεται με την προσθήκη σ' αυτόν ιχνών  $K_2O/Al_2O_3$ .

Η αποτελεσματικότητα των καταλυτών μειώνεται από ορισμένες ουσίες, οι οποίες περιέχονται στα αντιδρώντα σώματα ή προκύπτουν σαν προϊόντα της αντίδρασης. Οι ουσίες αυτές ονομάζονται δηλητήρια καταλυτών και η δράση τους οφείλεται στη δέσμευση των ενεργών κέντρων των καταλυτών. Για παράδειγμα, μικρή ποσότητα αρσενικού καταστρέφει την καταλυτική δράση του λευκοχρύσου στην αντίδραση:

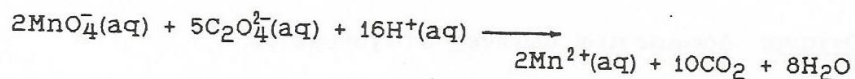


Όταν τέτοιες ουσίες χρησιμοποιούνται επίτηδες σε μια αντίδραση προκειμένου να επιβραδύνουν ή να εμποδίσουν τη δράση ενός καταλύτη ονομάζονται παρεμποδιστές. Πχ, η δράση των καταλυτών διάσπασης του  $H_2O_2$  εμποδίζεται, αν σ' αυτό προστεθεί φωσφορικό οξύ ή ουρία σαν παρεμποδιστής (αντικαταλύτης).

Οι καταλύτες διακρίνονται γενικά για την εξειδίκευσή τους. Αυτό σημαίνει ότι η αλλαγή του καταλύτη μιάς δεδομένης αντίδρασης μπορεί να μεταβάλλει την πορεία της και να οδηγήσει σε διαφορετικά προϊόντα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα εδώ αποτελεί η αντίδραση CO και  $H_2$ , η οποία ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη και τις συνθήκες της αντίδρασης οδηγεί σε τελείως διαφορετικά προϊόντα:



Υπάρχουν αντιδράσεις, οι οποίες κατά τη διάρκεια της πορείας των επιταχύνονται, επειδή κάποιο από τα προϊόντα της αντίδρασης δρα σαν καταλύτης. Η περίπτωση αυτή της κατάλυσης ονομάζεται αυτοκατάλυση. Παράδειγμα αυτοκατάλυσης είναι η αναγωγή διαλύματος  $KMnO_4$  από οξαλικό οξύ:



Στην αντίδραση αυτή καταλύτης είναι τα ιόντα  $Mn^{2+}$  που σχηματίζονται από την αναγωγή των ιόντων  $MnO_4^-$ .

#### Η σημασία της κατάλυσης

Η μελέτη του φαινομένου της κατάλυσης παρουσιάζει τεράστιο ενδιαφέρον, τόσο θεωρητικό, αφού συμβάλλει στην αποκάλυψη του μηχανισμού των χημικών αντιδράσεων, όσο και πρακτικό, αφού η επιτυχία μεγάλου αριθμού βιομηχανικών διεργασιών βασίζεται σ' αυτήν.

Αλλά και η ίδια η ζωή δύσκολα θα μπορούσε να υπάρξει χωρίς τη μεσολάβηση βιολογικών καταλυτών που είναι γνωστοί και σαν ένζυμα (ή φυράματα). Παράδειγμα ενζυματικής αντίδρασης είναι η υδρόλυση των λιπών προς οργανικά οξέα και γλυκερίνη από το ένζυμο λιπάση.

#### Πείραμα 37. Καταλυτική διάσπαση του $H_2O_2$

Όργανα: Δοκιμαστικοί σωλήνες, ογκομετρικός κύλινδρος 10 mL, γουδι, σταγονόμετρο.

Χημικά: Διάλυμα  $H_2O_2$  (10% w/w), πυκνό διάλυμα NaI, διάλυμα NaOH 1M, διάλυμα φαινολοφθαλείνης,  $MnO_2$ , ενεργός άνθρακας (κοκκώδης), παρασχιδές ξύλου.

Πορεία:

1. Προσθέστε από 5 mL διαλύματος  $H_2O_2$  σε 4 δοκιμαστικούς σωλήνες.
2. Εξουδετερώστε το περιεχόμενο  $H_3PO_4$  με μερικές σταγόνες διαλύματος NaOH.
3. Προσθέστε στον πρώτο δοκιμαστικό σωλήνα 2 mL διαλύματος NaI και ανιχνεύστε το εκλυόμενο οξυγόνο με μισοσβησμένη παρασχιδα ξύλου.
4. Επαναλάβετε το προηγούμενο στάδιο με τους υπόλοιπους δοκιμαστικούς σωλήνες, χρησιμοποιώντας στη θέση του NaI διαδοχικά τις ουσίες:  $MnO_2$  (0,5 g), ενεργός άνθρακας (3 κόκκους), ενεργός άνθρακας (0,5 g σε λεπτό διαμερισμό).

#### Πείραμα 38. Δηλητηρίαση καταλύτη

Όργανα: Δοκιμαστικοί σωλήνες, σταγονόμετρο.

Χημικά: Διάλυμα  $H_2O_2$  (10% w/w), κolloειδές αιώρημα ζύμης, διάλυμα KCN 1M (Προσοχή! πολύ δηλητηριώδες).

Πορεία:

1. Προετοιμάστε δυο δείγματα διαλύματος  $H_2O_2$ , επαναλαμβάνοντας τα στάδια 1 και 2 του προηγούμενου πειράματος.
2. Προσθέστε στον πρώτο δοκιμαστικό σωλήνα μικρή ποσότητα από το αιώρημα τής ζύμης και παρατηρήστε την έντονη έκλυση αερίου.
3. Προσθέστε στο δεύτερο δοκιμαστικό σωλήνα μερικές σταγόνες διαλύματος KCN και στη συνέχεια πάλι μικρή ποσότητα αιωρήματος ζύμης. Τι παρατηρείτε;

#### **Πείραμα 39. Αυτοκατάλυση τής αντίδρασης $KMnO_4 - Na_2C_2O_4$**

Όργανα: Κωνικές φιάλες 100 mL, ογκομετρικός κύλινδρος 10 mL, σταγονόμετρο.

Χημικά: Διαλύματα:  $Na_2C_2O_4$  0,1N,  $KMnO_4$  0,1N, πυκνού  $H_2SO_4$ ,  $MnSO_4$  1M.

Πορεία:

1. Μεταφέρετε από 10 mL διαλύματος  $Na_2C_2O_4$  σε δυο κωνικές φιάλες.
2. Προσθέστε υπό ανακίνηση 2 mL διαλύματος  $H_2SO_4$  σε καθεμιά κωνική φιάλη.
3. Ρίξτε στην πρώτη κωνική φιάλη 5 σταγόνες διαλύματος  $MnSO_4$ .
4. Προσθέστε και στα δυο διαλύματα από 5 σταγόνες διαλύματος  $KMnO_4$  και παρατηρήστε πόσο γρήγορα εξαφανίζεται το ερυθροϊώδες χρώμα σε κάθε δείγμα.

#### **Ερωτήσεις**

1. Σε ποιά περίπτωση η κατάλυση τής διάσπασης του  $H_2O_2$  στο Πείραμα 37 είναι ομογενής; Σε ποιά ετερογενής; Διατυπώστε με χημικές εξισώσεις τη διάσπαση του  $H_2O_2$ .
2. Γιατί στην αρχή των Πειραμάτων 37 και 38 εξουδετερώνουμε το περιεχόμενο  $H_3PO_4$ ;

3. Για ποιό λόγο στο Πείραμα 37 ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται μια φορά κοκκώδης και μια φορά λεπτά διαμερισμένος;

4. Μπορεί ένας καταλύτης να επηρεάσει τη θέση ισορροπίας μιάς χημικής αντίδρασης; Εξηγήστε.

5. Αφού ένας καταλύτης ανακτάται πλήρως στο τέλος τής αντίδρασης, γιατί πρέπει περιοδικά να αναγιεννιέται ή ακόμα και να αντικαθίσταται;

6. Αναφέρετε παραδείγματα, τα οποία να δείχνουν ότι η δράση των καταλυτών είναι εξειδικευμένη.

7. Η αναγωγή του  $\text{HNO}_3$  από  $\text{KI}$  είναι αντίδραση αυτοκατάλυσης. Διατυπώστε την αντίστοιχη χημική εξίσωση και προτείνετε τρόπο διαπίστωσης τής ουσίας που αποτελεί τον καταλύτη.

8. Με ποιούς τρόπους μπορεί να αυξηθεί η δραστηριότητα ενός καταλύτη;

9. Ποιά διαφορά υπάρχει ανάμεσα στις ουσίες που χαρακτηρίζονται σαν δηλητήρια καταλυτών και σ' εκείνες που ονομάζουμε παρεμποδιστές;

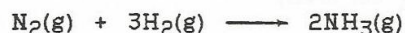
10. Όταν μια αντίδραση δεν πραγματοποιείται κάτω από ορισμένες συνθήκες, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με την προσθήκη κάποιου καταλύτη;

11. Είναι δυνατόν η παρουσία ενός καταλύτη να καταστήσει μια αντίδραση περισσότερο ή λιγότερο εξώθερμη απ' ό,τι είναι; Γιατί;

### [3.13] ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

#### Αμφίδρομες αντιδράσεις

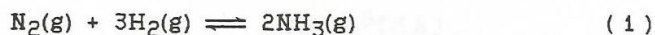
Κάτω από κατάλληλες συνθήκες, άζωτο και υδρογόνο αντιδρούν και σχηματίζουν αμμωνία:



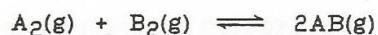
Όμως η αμμωνία διασπάται σε υψηλές θερμοκρασίες και δίνει άζωτο και υδρογόνο:



Μια τέτοια αντίδραση, η οποία κάτω από ορισμένες συνθήκες πραγματοποιείται ταυτόχρονα και προς τις δύο κατευθύνσεις, ονομάζεται αμφίδρομη και συμβολίζεται με δυο αντίθετα βέλη ανάμεσα στα αντιδρώντα και τα προϊόντα της αντίδρασης:



Ας εξετάσουμε την υποθετική αμφίδρομη αντίδραση



Αρχικά στο δοχείο της αντίδρασης υπάρχουν μόνο οι ουσίες  $\text{A}_2$  και  $\text{B}_2$  και γι' αυτό πραγματοποιείται μόνο η αντίδραση από αριστερά προς τα δεξιά. Η ταχύτητα αυτής της αντίδρασης είναι μέγιστη στην αρχή που οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων  $\text{A}_2$  και  $\text{B}_2$  είναι μεγάλες, βαθμιαία όμως ελαττώνεται. Το αντίθετο συμβαίνει με την αντίδραση από δεξιά προς τα αριστερά: η αντίδραση αυτή στην αρχή πραγματοποιείται με ελάχιστη ταχύτητα, η οποία όμως συνεχώς αυξάνει καθώς αυξάνει και η συγκέντρωση του  $\text{AB}$ . Σε κάποια χρονική στιγμή οι δυο ταχύτητες με την αντίθετη φορά εξισώνονται και το σύστημα μακροσκοπικά δεν παρουσιάζει καμμία μεταβολή. Στο σημείο αυτό έχει αποκατασταθεί χημική ισορροπία. Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας οι συγκεντρώσεις όλων των ουσιών είναι σταθερές, αφού όσα μόρια  $\text{A}_2$  και  $\text{B}_2$  αντιδρούν μεταξύ τους στην μονάδα του χρόνου για να δώσουν το προϊόν  $\text{AB}$ , τόσα ακριβώς μόρια  $\text{A}_2$

και  $B_2$  ανασχηματίζονται από τη διάσπαση του  $AB$ . Θα πρέπει να τονισθεί ότι οι συγκεντρώσεις είναι σταθερές, όχι γιατί σταμάτησαν να λαμβάνουν χώρα οι δυο αντίθετες αντιδράσεις, αλλά γιατί οι ταχύτητες τους έχουν εξισωθεί (δυναμική ισορροπία).

#### Νόμος χημικής ισορροπίας

Αν δεχθούμε ότι η παραπάνω υποθετική αμφίδρομη αντίδραση πραγματοποιείται σ' ένα μόνο στάδιο, η ταχύτητα της προς τα δεξιά αντίδρασης  $v_1$  θα είναι

$$v_1 = k_1[A_2][B_2]$$

ενώ η ταχύτητα της προς τα αριστερά αντίδρασης  $v_2$  θα είναι

$$v_2 = k_2[AB]^2$$

Στην κατάσταση ισορροπίας οι ταχύτητες  $v_1$  και  $v_2$  είναι ίσες, άρα

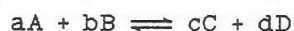
$$k_1[A_2][B_2] = k_2[AB]^2$$

ή

$$\frac{[AB]^2}{[A_2][B_2]} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

Η σταθερά  $K$  ονομάζεται σταθερά ισορροπίας και η τιμή της εξαρτάται βασικά από τη θερμοκρασία.

Γενικά για κάθε αμφίδρομη αντίδραση



στην κατάσταση ισορροπίας ισχύει η σχέση

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Η σχέση αυτή που υπάρχει ανάμεσα στις συγκεντρώσεις των προϊόντων της αντίδρασης και των αρχικών ουσιών αποτελεί το Νόμο της χημικής ισορροπίας.

Είναι φανερό ότι ο Νόμος της χημικής ισορροπίας δεν είναι

νέος Νόμος, αλλά μια απλή εφαρμογή του Νόμου δράσεως των μαζών σε μια αμφίδρομη χημική αντίδραση, η οποία βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας.

#### Σταθερές ισορροπίας

Η έννοια της χημικής ισορροπίας είναι μια από τις θεμελιώδεις έννοιες της Χημείας και υπεισέρχεται άμεσα ή έμμεσα σε πολλά χημικά προβλήματα. Γι' αυτό θεωρείται σκόπιμο να επισημανθούν ορισμένα βασικά σημεία που αφορούν στις εκφράσεις και στις εφαρμογές των σταθερών χημικής ισορροπίας.

1. Κατά κανόνα στον αριθμητή του κλάσματος που εκφράζει τη σταθερά ισορροπίας  $K$  αναγράφονται οι συγκεντρώσεις των προϊόντων, ενώ στον παρανομαστή οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων.

2. Η τιμή της  $K$  για δεδομένη ισορροπία είναι σταθερή, εφόσον η θερμοκρασία στην κατάσταση ισορροπίας δεν μεταβάλλεται. Σε διαφορετική θερμοκρασία, η τιμή της  $K$  είναι διαφορετική.

3. Αν μια αμφίδρομη αντίδραση με σταθερά ισορροπίας  $K$  αντιστραφεί, δηλ. το δεξιό μέλος της ισορροπίας γραφεί αριστερά και το αριστερό δεξιά, η νέα έκφραση της σταθεράς ισορροπίας  $K'$  συνδέεται με την  $K$  μέσω της σχέσεως

$$K' = 1/K$$

4. Ανάλογα με την αντίδραση και την έκφραση της ισορροπίας, η σταθερά  $K$  μπορεί να έχει διαστάσεις ή να είναι αδιάστατο μέγεθος. Γενικά όμως, χάριν απλότητας αναγράφονται μονάχα οι αριθμητικές τιμές των σταθερών ισορροπίας χωρίς μονάδες.

5. Ο Νόμος της χημικής ισορροπίας ισχύει και για αμφίδρομες αντιδράσεις, οι οποίες πραγματοποιούνται σε περισσότερα του ενός στάδια. Στις περιπτώσεις αυτές η σταθερά ισορροπίας  $K$  της συνολικής αντίδρασης ισούται με το γινόμενο των σταθερών ισορροπίας  $K_1, K_2, \dots$  των επιμέρους αντιδράσεων:

$$K = K_1 K_2 \dots$$

6. Οι συγκεντρώσεις των υγρών, όταν αυτές δεν επηρεάζονται αισθητά από τις αντιδράσεις, καθώς και οι συγκεντρώσεις των στερεών σε ετερογενείς ισορροπίες, δεν αναγράφονται στις εκφράσεις των σταθερών ισορροπίας, εμπεριέχονται όμως στην τιμή της  $K$ .



7. Η τιμή της  $K$  αποτελεί μέτρο για την απόδοση μίας αντίδρασης. Μεγάλη τιμή της  $K$  σημαίνει μεγάλες συγκεντρώσεις προϊόντων, δηλ. μεγάλη απόδοση αντιδράσεως (ποσοτική αντίδραση). Αν αντίθετα η τιμή της  $K$  είναι μικρή, τότε και η απόδοση της αντίδρασης είναι επίσης μικρή.

8. Αν οι ουσίες A, B, C,... που μετέχουν στην ισορροπία είναι αέρια, τότε ο Νόμος της χημικής ισορροπίας μπορεί να εκφραστεί σε συνάρτηση με τις μερικές πιέσεις  $P_A, P_B, P_C, \dots$ , οι οποίες, όπως είναι γνωστό είναι ανάλογες με τις συγκεντρώσεις των A, B, C,... Η σταθερά ισορροπίας στην περίπτωση αυτή συμβολίζεται σαν  $K_p$ . Η σχέση ανάμεσα στη σταθερά  $K_p$  και στη σταθερά  $K$  (ή  $K_c$ ) που εκφράζεται με συγκεντρώσεις, είναι απλή.

9. Ανάλογα με τον τύπο της χημικής ισορροπίας η σταθερά  $K$  παίρνει ένα ιδιαίτερο όνομα και συμβολισμό, πχ:

\* Ιονισμός νερού,  $K_w$  (γινόμενο ιόντων νερού).

\* Ιονισμός ασθενούς οξέος ή βάσεως,  $K_a$  ή  $K_b$  (σταθερά διαστάσεως).

\* Ετερογενής ισορροπία μεταξύ δυσδιάλυτης ουσίας και των ιόντων της σε κορεσμένο διάλυμα,  $K_{sp}$  (σταθερά γινομένου διαλυτότητας ή γινόμενο διαλυτότητας).

Ιονισμός συμπλόκου ιόντος,  $K_{inst}$ . (σταθερά ασταθειας ή διαστάσεως).

\* Οξειδοαναγωγικές ισορροπίες,  $K$  (σταθερά οξειδοαναγωγικής ισορροπίας).

#### **Αρχή του Le Chatelier**

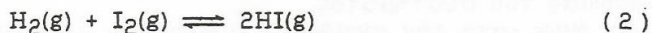
Οι κυριώτεροι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τη θέση της χημικής ισορροπίας είναι η συγκέντρωση, η θερμοκρασία και η πίεση. Μεταβάλλοντας τους παράγοντες αυτούς μπορούμε να μετατοπίσουμε την ισορροπία προς τα δεξιά ή τα αριστερά. Η κατεύθυνση της μετατόπισης προβλέπεται από την Αρχή του Le Chatelier, ενώ η έκταση της μετατόπισης και η σύσταση του μίγματος στη νέα θέση ισορροπίας υπολογίζονται από την τιμή της σταθεράς  $K$ .

Σύμφωνα με την Αρχή του Le Chatelier, όταν μεταβληθεί ένας από τους παράγοντες ισορροπίας ενός συστήματος, η ισορροπία μετατοπίζεται προς εκείνη την κατεύθυνση, προς την οποία εξουδετερώνεται η επιφερόμενη μεταβολή.

Με βάση την παραπάνω Αρχή, μπορούμε να προβλέψουμε την επίδραση καθενός παράγοντα πάνω στη θέση ισορροπίας.

### Συγκέντρωση

Εστω για παράδειγμα το σύστημα ισορροπίας



Αν αυξήσουμε τη συγκέντρωση του  $\text{H}_2$  ή του  $\text{I}_2$  (ή και των δυο), ή μειώσουμε τη συγκέντρωση του  $\text{HI}$ , η ισορροπία (2) θα μετατοπισθεί, σύμφωνα με την Αρχή του Le Chatelier, προς τα δεξιά. Αντίστοιχα, αν αυξήσουμε τη συγκέντρωση του  $\text{HI}$  ή μειώσουμε τη συγκέντρωση του  $\text{H}_2$  ή του  $\text{I}_2$  (ή και των δυο), τότε η ισορροπία θα μετατοπισθεί προς τα αριστερά. Η εξήγηση είναι απλή:

Στην κατάσταση ισορροπίας ισχύει η σχέση

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

Αν για παράδειγμα αυξηθεί η  $[\text{H}_2]$  η τιμή του κλάσματος γίνεται προς στιγμήν μικρότερη της  $K$ . Για να γίνει το κλάσμα πάλι ίσο με τη σταθερή τιμή της  $K$ , πρέπει ένα μέρος από το  $\text{I}_2$  να αντιδράσει με το  $\text{H}_2$  και να σχηματίσει  $\text{HI}$ . Έτσι, με την αύξηση της συγκέντρωσης του  $\text{HI}$  και την ελάττωση της συγκέντρωσης του  $\text{I}_2$ , το κλάσμα γίνεται πάλι ίσο με  $K$ . Με παρόμοιο συλλογισμό εξηγείται η μετατόπιση της ισορροπίας προς τα δεξιά, όταν ελαττώνεται η συγκέντρωση του  $\text{HI}$ .

Από τα παραπάνω προκύπτουν δυο βασικά συμπεράσματα.

\* Αν θέλουμε μια από τις αρχικές ουσίες να αντιδράσει ποσοτικά προς σχηματισμό προϊόντων, θα πρέπει να προσθέσουμε την άλλη σε περίσσεια.

\* Μια αμφίδρομη αντίδραση μπορεί να οδηγηθεί προς την πλευρά των προϊόντων, αν κάποιο από τα προϊόντα απομακρύνεται συνεχώς από τον κύκλο της αντίδρασης (πχ υπό μορφή ιζήματος, αερίου ή με δέσμευση από άλλο σώμα).

### Πίεση

Η μεταβολή της πίεσεως επηρεάζει τη θέση ισορροπίας μίας αμφίδρομης αντίδρασης μόνον όταν σ' αυτήν περιλαμβάνονται ένα ή περισσότερα αέρια και εφόσον κατά την αντίδραση λαμβάνει χώρα μεταβολή του όγκου των αερίων από δεξιά προς τα αριστερά.

Για παράδειγμα, ο σχηματισμός του  $\text{HI}$  (εξίσ. 2) γίνεται

χωρίς μεταβολή του όγκου των αερίων του συστήματος (μείγμα 1 όγκου  $H_2$  και 1 όγκου ατμών  $I_2$  παρέχει 2 όγκους HI). Έτσι, η μεταβολή της πίεσεως δεν έχει καμμιά επίδραση στη θέση ισορροπίας του συστήματος.

Αν όμως κατά την αντίδραση εμφανίζεται μεταβολή όγκου και αυξήσουμε την πίεση, σύμφωνα με την Αρχή του Le Chatelier, η ισορροπία θα μετατοπισθεί προς εκείνη την κατεύθυνση, κατά την οποία παρατηρείται ελάττωση του όγκου. Το αντίστροφο θα συμβεί αν ελαττώσουμε την πίεση. Πχ, στη σύνθεση της αμμωνίας (εξίσ. 1) έχουμε ελάττωση του όγκου από αριστερά προς τα δεξιά, αφού 1 όγκος  $N_2$  και 3 όγκοι  $H_2$ , δηλ. συνολικά 4 όγκοι, δίνουν 2 όγκους  $NH_3$ . Συνεπώς, αν αυξήσουμε την πίεση, η ισορροπία (1) θα μετατοπισθεί προς τα δεξιά, προς όφελος της απόδοσης σε  $NH_3$ . Αντίθετα, αν ελαττώσουμε την πίεση, ένα μέρος της  $NH_3$  θα διασπασθεί σε  $N_2$  και  $H_2$ .

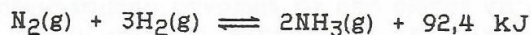
#### Θερμοκρασία

Για να προβλέψουμε την επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας πάνω στη θέση ισορροπίας, πρέπει να γνωρίζουμε αν η αντίδραση είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη.

Εστω για παράδειγμα η θερμοχημική εξίσωση συνθέσεως της αμμωνίας:



Επειδή  $\Delta H^\circ < 0$  η αντίδραση προς τα δεξιά είναι εξώθερμη, δηλ. κατά τη σύνθεση της αμμωνίας ελευθερώνεται θερμότητα. Αντίθετα, η αντίδραση προς τα αριστερά (διάσπαση της αμμωνίας) είναι ενδόθερμη. Αν τη θερμότητα που ελευθερώνεται κατά τη σύνθεση της αμμωνίας την παρουσιάσουμε σαν προϊόν της αντίδρασης, δηλ. γράψουμε:



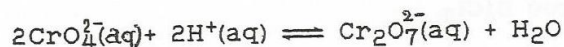
τότε γίνεται φανερό ότι προσθέτοντας θερμότητα (αυξάνοντας τη θερμοκρασία του συστήματος), η θέση της ισορροπίας θα μετατοπισθεί, σύμφωνα με την Αρχή του Le Chatelier, προς τα αριστερά, δηλ. προς την κατεύθυνση της ενδόθερμης αντίδρασης. Το αντίστροφο θα συμβεί αν το σύστημα ψυχθεί.

Επομένως, από άποψη απόδοσης, οι ενδόθερμες αντιδράσεις ευνοούνται σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ οι εξώθερμες σε χαμηλές.

### Καταλύτες.

Η παρουσία καταλυτών δεν έχει καμμία επίδραση πάνω στη θέση μίας χημικής ισορροπίας, επειδή ένας καταλύτης επηρεάζει εξίσου τις ταχύτητες των αντιδράσεων και προς τις δυο κατευθύνσεις. Όμως ένας καταλύτης αναγκάζει το σύστημα να φθάσει στη θέση ισορροπίας ταχύτερα απ' ό,τι θα έφθανε με άλλο τρόπο.

**Πείραμα 40.** Ισορροπία μεταξύ χρωμικών και διχρωμικών:



Όργανα: Ογκομετρικός κύλινδρος 10 mL, δοκιμαστικοί σωλήνες, σταγονόμετρα.

Χημικά: Διαλύματα:  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  1M,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, NaOH 2M,  $\text{HNO}_3$  2M.

Πορεία:

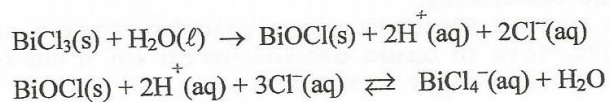
1. Τοποθετήστε σε δοκιμαστικό σωλήνα 6 mL διαλύματος  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  και στη συνέχεια προσθέστε 3-4 σταγόνες διαλύματος  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Αναμίξτε καλά το περιεχόμενο και παρατηρήστε το χρώμα του διαλύματος.

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  $\text{HNO}_3$ . Σημειώστε τις παρατηρήσεις σας.

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



Όργανα: Δοκιμαστικοί σωλήνες, σταγονόμετρα.

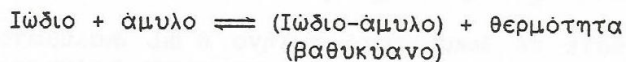
Χημικά: Στερεό  $\text{BiCl}_3$ , διάλυμα  $\text{HCl}$  7M.

Πορεία:

1. Τοποθετήστε μικρή ποσότητα στερεού  $\text{BiCl}_3$  σε δοκιμαστικό σωλήνα και προσθέστε περίπου 1 mL νερού.
2. Προσθέστε κατά σταγόνες διάλυμα  $\text{HCl}$ , μέχρις ότου διαλυθεί τελείως το λευκό ιζήμα που σχηματίσθηκε στο προηγούμενο στάδιο.
3. Προσθέστε πάλι νερό κατά σταγόνες και παρατηρήστε την επανεμφάνιση του λευκού ιζήματος.

Το πείραμα αυτό μπορεί να επαναληφθεί με τη χρησιμοποίηση  $\text{SbCl}_3$  στη θέση του  $\text{BiCl}_3$ .

**Πείραμα 42.** Επίδραση της θερμοκρασίας πάνω στη θέση της ισορροπίας:



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

Χημικά: Αραιό διάλυμα  $\text{I}_2/\text{KI}$  (περίπου 3% w/v), πρόσφατο διάλυμα αμύλου (1% w/v).

Πορεία:

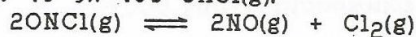
1. Τοποθετήστε από 10 mL διαλύματος αμύλου σε δυο δοκιμαστικούς σωλήνες και ακολούθως προσθέστε 4-5 σταγόνες διαλύματος  $\text{I}_2/\text{KI}$ .
2. Βυθίστε τον ένα δοκιμαστικό σωλήνα καθώς και το θερμόμετρο στο υδρόλουτρο και θερμάνετε αργά μέχρι να φθάσετε στους  $60^\circ\text{C}$ .
3. Αφαιρέστε τώρα 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! Αν το διάλυμα θερμανθεί για μεγάλο διάστημα ή σε θερμοκρασία  $> 60^\circ\text{C}$ , τότε το άμυλο αποικοδομείται και η παραπάνω αντίδραση δεν είναι πλέον αντιστρεπτή.

### Ερωτήσεις

1. Πώς μετατοπίζεται η ισορροπία μεταξύ χρωμικών και διχρωμικών ιόντων κατά τα διάφορα στάδια του Πειράματος 40;

2. Πώς ερμηνεύονται οι μεταβολές που παρατηρήσατε κατά την διεξαγωγή των Πειραμάτων 40-42; (Συμφωνούν όλα τα αποτελέσματα σας με την Αρχή του Le Chatelier);

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



Υπολογίστε την τιμή της σταθεράς  $K$  για την ισορροπία στους 500K.

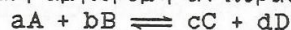
4. Για την αντίδραση



$K=0,08$  στους 400°C και  $K=0,41$  στους 600°C.

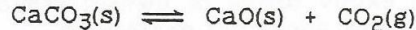
Πρόκειται για εξώθερμη ή ενδόθερμη αντίδραση;

5. Εστω η γενική αμφίδρομη αντίδραση



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

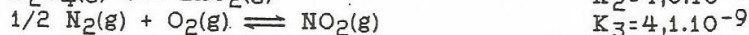
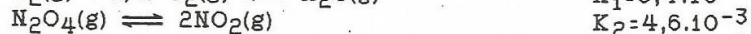
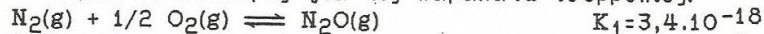
6. Για την ισορροπία



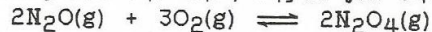
στος 800K, η  $K_p$  είναι ίση με 0,220 atm.

Υπολογίστε τη συγκέντρωση του  $\text{CO}_2\text{(g)}$  σε mol/L που βρίσκεται σε ισορροπία με τα στερεά  $\text{CaCO}_3$  και  $\text{CaO}$  σ' αυτή τη θερμοκρασία.

7. Δίνονται οι σταθερές για τις παρακάτω ισορροπίες:



Υπολογίστε την τιμή της  $K$  για την ισορροπία:



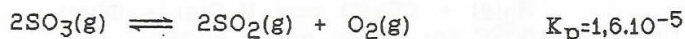
8. Η μέθοδος Deacon χρησιμοποιείται για την παρασκευή  $\text{Cl}_2$  από  $\text{HCl}$ , ιδιαίτερα σε περιπτώσεις που το  $\text{HCl}$  σχηματίζεται σε μεγάλες ποσότητες σαν παραπροϊόν διαφόρων χημικών διεργασιών:



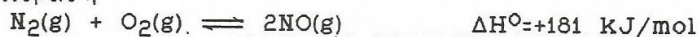
Ένα μίγμα  $\text{HCl}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{Cl}_2$  φέρεται σε ισορροπία στους  $400^\circ\text{C}$ . Ποιά θα είναι η επίδραση στην ποσότητα του παραγόμενου  $\text{Cl}_2(\text{g})$  κατά την παραπάνω ισορροπία:

- (a) Αν προστεθεί επιπλέον  $\text{O}_2(\text{g})$  στο μίγμα υπό σταθερό όγκο;
- (b) Αν απομακρυνθεί  $\text{HCl}(\text{g})$  από το μίγμα τής αντίδρασης υπό σταθερό όγκο;
- (c) Αν μεταφερθεί το μίγμα σε άλλο δοχείο, διπλάσιου όγκου από το αρχικό;
- (d) Αν προστεθεί στο μίγμα τής αντίδρασης ένας καταλύτης;
- (e) Αν αυξηθεί η θερμοκρασία στους  $500^\circ\text{C}$ ;

9. Ξεκινώντας με  $\text{SO}_3(\text{g})$  σε πίεση  $1,00 \text{ atm}$ , ποιά θα είναι η ολική πίεση, όταν αποκατασταθεί η παρακάτω ισορροπία στους  $700\text{K}$ ;



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.

- (a) Ποιά επίδραση έχουν αυτές οι υψηλές θερμοκρασίες στην παραγωγή  $\text{NO}(\text{g})$  κατά την παραπάνω αντίδραση;
- (b) Πώς επηρεάζει η υψηλή θερμοκρασία την ταχύτητα, με την οποία παράγεται το  $\text{NO}(\text{g})$ ;