

# Ανάλυση Τροφίμων

## Ενότητα 6: Χημική ισορροπία

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής



Πανεπιστήμιο  
Θεσσαλίας

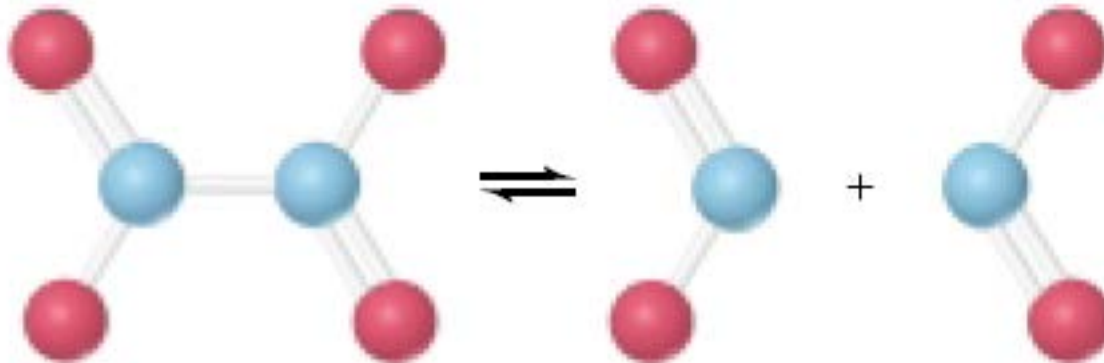
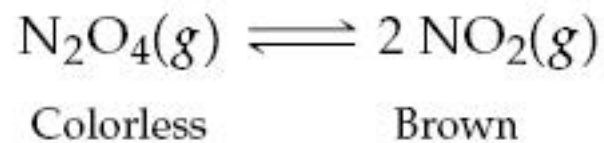
Ακαδημαϊκό Έτος  
2019 - 2020

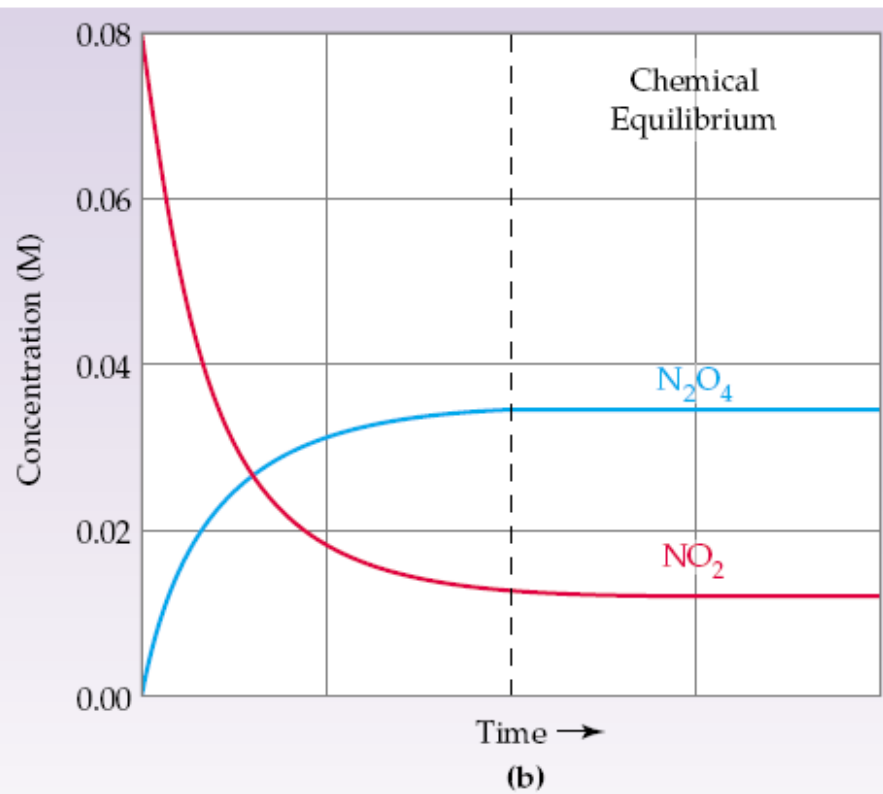
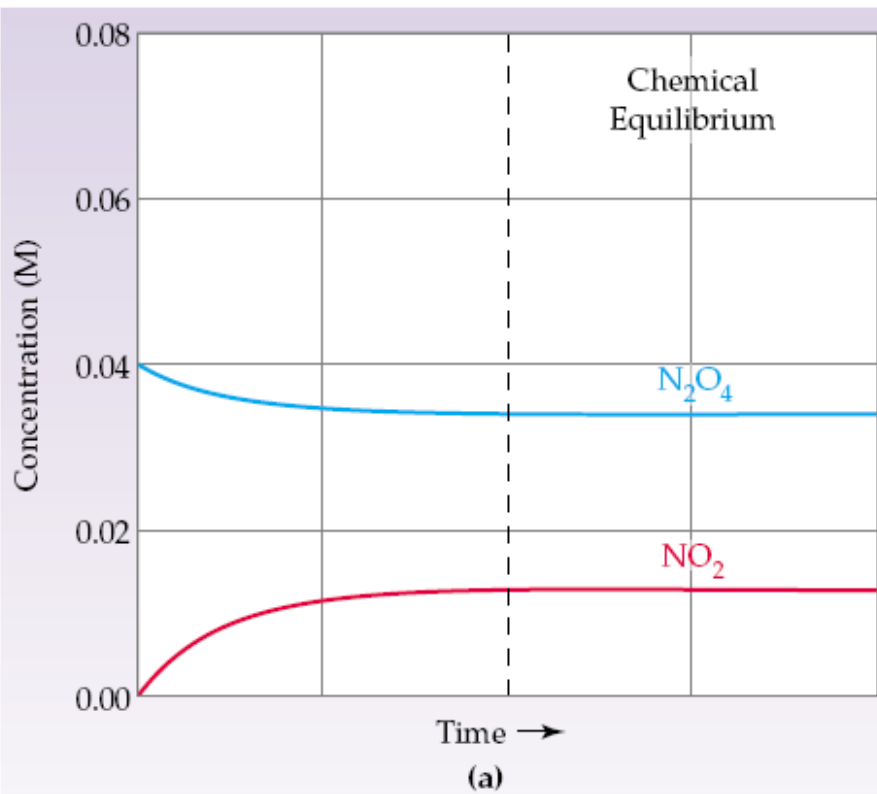
Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*

*Αναπληρωτής Καθηγητής*

# Η Κατάσταση Ισορροπίας

Πολλές αντιδράσεις δεν πραγματοποιούνται μέχρι πλήρους ολοκλήρωσεως.  
Λαμβάνεται για παράδειγμα η διάσπαση του  $\text{N}_2\text{O}_4$  σε  $\text{NO}_2$ :





# Η Κατάσταση Ισορροπίας

Τα δύο παραπάνω πειράματα αποδεικνύουν ότι η αλληλομετατροπή του  $\text{N}_2\text{O}_4$  και  $\text{NO}_2$  είναι αντιστρεπτή και ότι η ίδια κατάσταση ισορροπίας διαμορφώνεται ξεκινώντας απ' οποιαδήποτε ουσία.

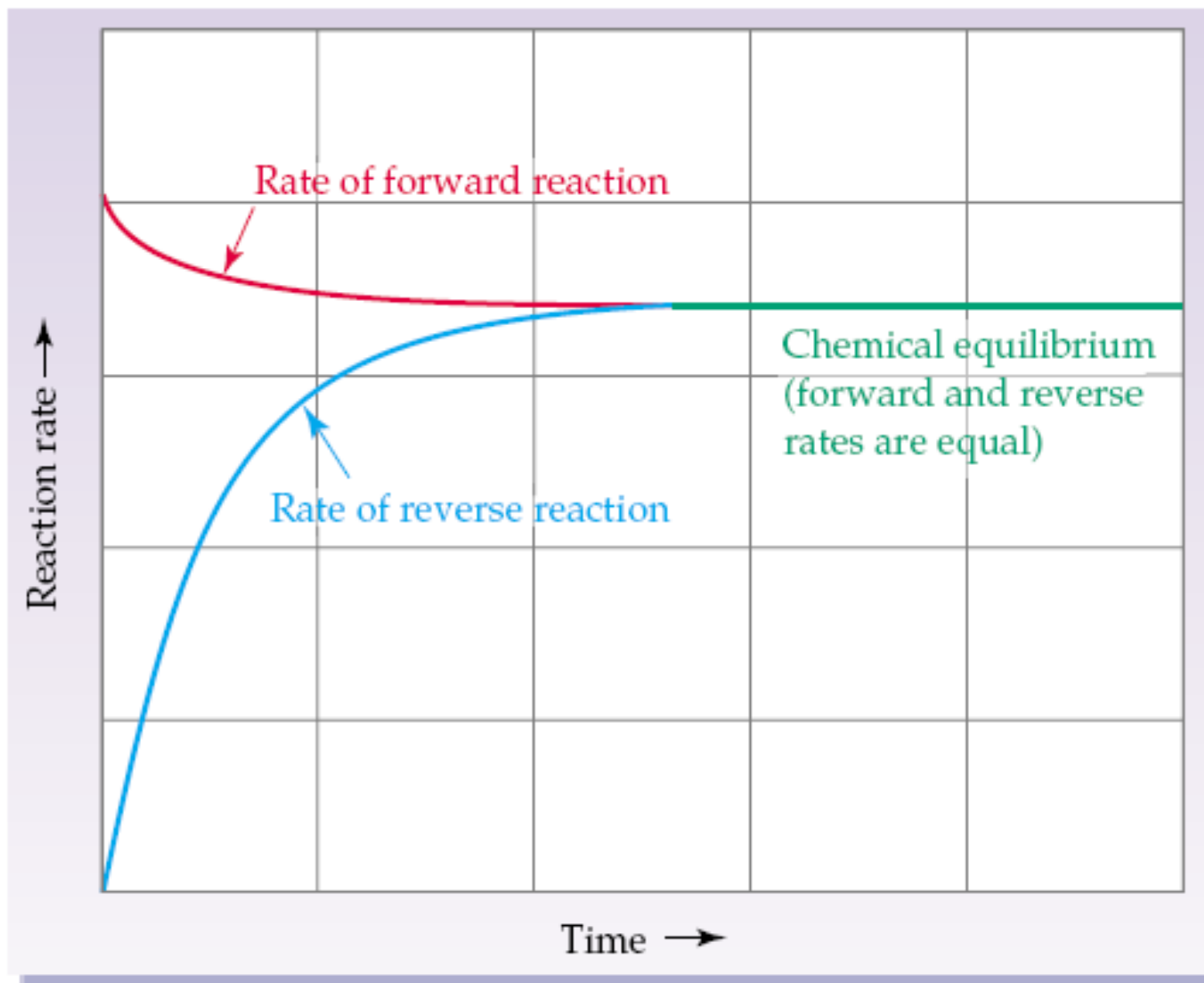
Για να υποδειχθεί ότι η αντίδραση πραγματοποιείται και προς τις δύο κατευθύνσεις, η ισοσταθμισμένη εξίσωση γράφεται με διπλό βέλος, το ένα με κατεύθυνση από τα αντιδρώντα προς τα προϊόντα και το άλλο με την αντίστροφη κατεύθυνση.

Με αυστηρούς όρους, κάθε αντίδραση είναι αντιστρεπτή. Ορισμένες αντιδράσεις χαρακτηρίζονται μη-αντιστρεπτές, απλά και μόνο επειδή η ταχύτητα της αναστροφής αντίδρασης είναι πολύ πιο αργή.

# Η Κατάσταση Ισορροπίας

Στην περίπτωση των  $\text{N}_2\text{O}_4$  και  $\text{NO}_2$ , οι συγκεντρώσεις των ενώσεων καταλήγουν σ' ένα σταθερό επίπεδο όχι γιατί παύει η αντίδραση, αλλά επειδή η ταχύτητα αντίδρασης προς τα δεξιά γίνεται ίση με την ταχύτητα αντίδρασης προς τα' αριστερά.

Δηλαδή, η χημική ισορροπία είναι μια δυναμική κατάσταση, στην οποία αμφότερες οι αντιδράσεις προς τα δεξιά και τ' αριστερά διεξάγονται με ίσες ταχύτητες κι έτσι δεν υπάρχει καθαρή μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα.



# Η Σταθερά Ισορροπίας $K_c$

Ας υποθεθεί η γενική, αντιστρεπτή αντίδραση:

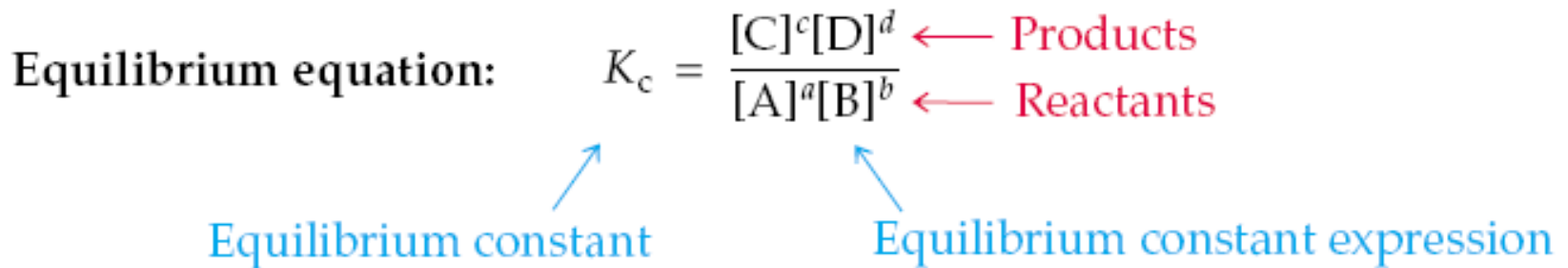


Όπου A, B είναι τα αντιδρώντα, C, D τα προϊόντα και  $a$ ,  $b$ ,  $c$  και  $d$  οι στοιχειομετρικοί συντελεστές της ισοσταθμισμένης αντίδρασης. Με βάση πειραματικά δεδομένα πολλών αντιστρεπτών αντιδράσεων, έχει βρεθεί ότι ισχύει:

Equilibrium equation:  $K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

← Products  
← Reactants

Equilibrium constant  
Equilibrium constant expression



Η παραπάνω εξίσωση ονομάζεται **εξίσωση ισορροπίας**. Όπου  $K_c$  είναι η **σταθερά ισορροπίας** και το κλάσμα στα δεξιά της εξίσωσης ονομάζεται **έκφραση της σταθεράς ισορροπίας**. Τα μεγέθη μέσα στις αγκύλες είναι οι μοριακές συγκεντρώσεις των ενώσεων. Οι ενώσεις στην έκφραση της σταθεράς ισορροπίας μπορεί να είναι αέρια, μόρια ή εν διαλύσει ιόντα.

## Η Σταθερά Ισορροπίας $K_c$

Ανεξάρτητα από τις ξεχωριστές συγκεντρώσεις ισορροπίας ενός συγκεκριμένου πειράματος, η σταθερά ισορροπίας μιας αντίδρασης σε μια δεδομένη θερμοκρασία έχει πάντα την ίδια τιμή.

Concentration Data at 25°C for the Reaction  $\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(g)$

Experiment Number	Initial Concentrations (M)		Equilibrium Concentrations (M)		Equilibrium Constant Expression
	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$[\text{NO}_2]$	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$[\text{NO}_2]$	$[\text{NO}_2]^2/[\text{N}_2\text{O}_4]$
1	0.0400	0.0000	0.0337	0.0125	$4.64 \times 10^{-3}$
2	0.0000	0.0800	0.0337	0.0125	$4.64 \times 10^{-3}$
3	0.0600	0.0000	0.0522	0.0156	$4.66 \times 10^{-3}$
4	0.0000	0.0600	0.0246	0.0107	$4.65 \times 10^{-3}$
5	0.0200	0.0600	0.0429	0.0141	$4.63 \times 10^{-3}$

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 4.64 \times 10^{-3} \quad \text{at } 25^\circ\text{C}$$



## Η Σταθερά Ισορροπίας $K_p$

Επειδή οι πιέσεις των αερίων μπορούν να μετρηθούν εύκολα, οι εξισώσεις ισορροπίας για αντιδράσεις στην αέρια φάση εκφράζονται συνήθως χρησιμοποιώντας μερικές πιέσεις παρά μοριακές συγκεντρώσεις.

Για παράδειγμα, η εξίσωση ισορροπίας για τη διάσπαση του  $N_2O_4$  μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$K_p = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}} \quad \text{for the reaction } N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$$

Όπου  $P_{NO_2}$  και  $P_{N_2O_4}$  είναι οι μερικές πιέσεις (σε atm) των αντιδρώντων και προϊόντων σε κατάσταση ισορροπίας. Ο κάτω επιγεγραμμένος δείκτης  $p$  στη σταθερά  $K$  σημαίνει ότι η σταθερά ορίζεται χρησιμοποιώντας μερικές πιέσεις.

## Η Σταθερά Ισορροπίας $K_p$

Οι σταθερές  $K_c$  και  $K_p$  για μια γενική αντίδραση  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ , στην αέρια φάση, σχετίζονται, γιατί η μερική πίεση του κάθε αερίου είναι ευθέως ανάλογη της μοριακής του συγκέντρωσης:

$$P_A V = n_A RT$$

$$\text{so } P_A = \frac{n_A}{V} RT = [A]RT$$

Με παρόμοιο τρόπο υπολογίζονται και οι μερικές πιέσεις και για το B, C και D, οπότε η έκφραση για την  $K_p$  γίνεται:

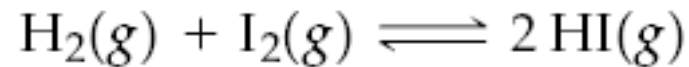
$$K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} = \frac{([C]RT)^c ([D]RT)^d}{([A]RT)^a ([B]RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \times (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

## Η Σταθερά Ισορροπίας $K_p$

Δηλαδή, ισχύει ότι:

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

Για παράδειγμα, λαμβάνεται η αντίδραση:

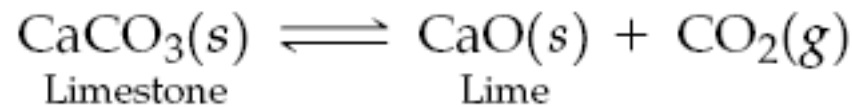


Ισχύει ότι  $\Delta n = 2 - (1 + 1) = 0$ . Άρα:

$$K_p = K_c$$

# Ετερογενής Ισορροπία

Ετερογενής ισορροπία είναι αυτή στην οποία αντιδρώντα και προϊόντα υπάρχουν σε περισσότερες από μία φάσεις. Λαμβάνεται για παράδειγμα η αντίδραση:



Όταν η αντίδραση πραγματοποιηθεί σε κλειστό δοχείο, τρεις φάσεις βρίσκονται σε ισορροπία· στερεό ανθρακικό ασβέστιο, στερεό οξείδιο του ασβεστίου και αέριο διοξείδιο του άνθρακα. Εάν η έκφραση της  $K_c$  γραφτεί ως συνήθως, τότε ισχύει:

$$"K_c" = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

# Ετερογενής Ισορροπία

Επειδή όμως για ένα καθαρό στερεό ή υγρό ο λόγος μάζας / όγκου είναι σταθερός, τότε  $[CaCO_3]$  και  $[CaO]$  είναι σταθερά. Συνεπώς, ισχύει ότι:

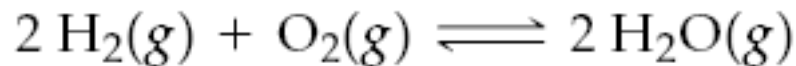
$$K_c = [CO_2] \quad K_p = P_{CO_2}$$

Ως γενικός κανόνας, λοιπόν, οι συγκεντρώσεις των καθαρών στερεών ή υγρών δεν αναφέρονται στην εξίσωση ισορροπίας, γιατί ως σταθερές συμπεριλαμβάνονται σ' αυτή. Αναφέρονται μόνο οι συγκεντρώσεις των αερίων και των διαλυμένων ουσιών σε διαλύματα.

# Η Χρήση της Σταθεράς Ισορροπίας

## Εκτίμηση της έκτασης μιας αντίδρασης

Η αριθμητική τιμή της  $K_c$  υποδεικνύει τον βαθμό στον οποίο τα αντιδρώντα μετατρέπονται σε προϊόντα. Για παράδειγμα:



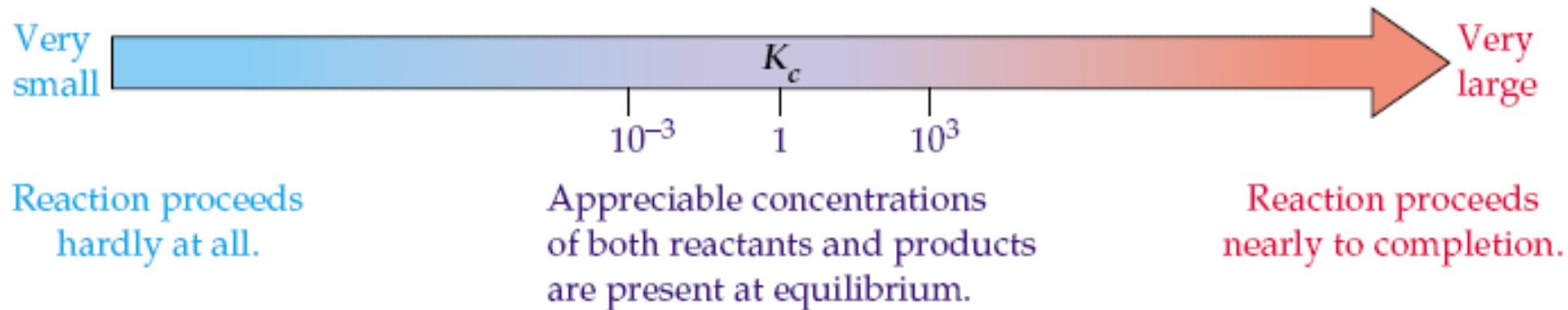
$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]} = 2.4 \times 10^{47} \quad \text{at } 500 \text{ K}$$

Η μεγάλη τιμή της σταθεράς υποδηλώνει ότι η αντίδραση είναι σχεδόν πλήρης και ότι τα αντιδρώντα βρίσκονται σε εξαιρετικά χαμηλή συγκέντρωση.

# Η Χρήση της Σταθεράς Ισορροπίας

Με βάση λοιπόν τη σύσταση των μιγμάτων ισορροπίας, μπορούν να διατυπωθούν οι παρακάτω γενικότητες:

- Εάν η  $K_c > 10^3$ , τότε τα προϊόντα δεσπόζουν σε σχέση με τα αντιδρώντα. Εάν η  $K_c$  είναι πολύ μεγάλη, τότε η αντίδραση είναι σχεδόν πλήρης.
- Εάν η  $K_c < 10^{-3}$ , τότε τα αντιδρώντα δεσπόζουν σε σχέση με τα προϊόντα. Εάν η  $K_c$  είναι πολύ μικρή, τότε η αντίδραση είναι σχεδόν απραγματοποίητη.
- Εάν η  $K_c$  είναι μεταξύ  $10^{-3}$  και  $10^3$ , τότε υπάρχουν σημαντικές ποσότητες αντιδρώντων και προϊόντων στο μίγμα ισορροπίας.

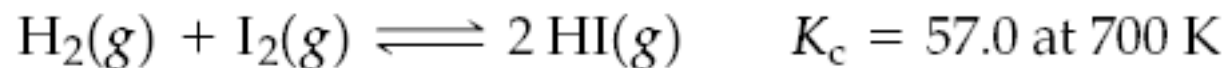




# Η Χρήση της Σταθεράς Ισορροπίας

## Πρόβλεψη της κατεύθυνσης μιας αντίδρασης

Λαμβάνεται για παράδειγμα η παρακάτω αντίδραση:



Ας υποθεθεί ότι σε κάποια χρονική στιγμή  $t$  γίνεται μέτρηση των συγκεντρώσεων και βρίσκεται ότι  $[\text{H}_2]_t = 0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{I}_2]_t = 0.2 \text{ M}$  και  $[\text{HI}]_t = 0.4 \text{ M}$ . Εάν αυτές οι τιμές αντικατασταθούν στην έκφραση της σταθεράς ισορροπίας, λαμβάνεται μια τιμή που ονομάζεται **πηλίκον αντίδρασης**,  $Q_c$ :

$$\text{Reaction quotient: } Q_c = \frac{[\text{HI}]_t^2}{[\text{H}_2]_t[\text{I}_2]_t} = \frac{(0.40)^2}{(0.10)(0.20)} = 8.0$$

# Η Χρήση της Σταθεράς Ισορροπίας

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, διαπιστώνεται ότι  $Q_c = 8$  και εφόσον  $K_c = 57$ , η αντίδραση δεν βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας. Μετά από την παρέλευση κάποιου χρονικού διαστήματος, όταν θα επέλθει ισορροπία, τότε  $Q_c = K_c$ .

Έτσι λοιπόν, μπορούν να διατυπωθούν οι παρακάτω γενικεύσεις, σχετικά με την κατεύθυνση μιας αντίδρασης:

- Εάν  $Q_c < K_c$ , τότε η αντίδραση έχει κατεύθυνση από τ' αριστερά προς τα δεξιά.
- Εάν  $Q_c > K_c$ , τότε η αντίδραση έχει κατεύθυνση από τα δεξιά προς τα' αριστερά.
- Εάν  $Q_c = K_c$ , τότε δεν υπάρχει καθαρή αντίδραση.

## Παράγοντες που Επηρεάζουν τη Σύσταση Ενός Μίγματος Ισορροπίας

Οι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τη σύσταση ενός μίγματος που βρίσκεται σε ισορροπία είναι:

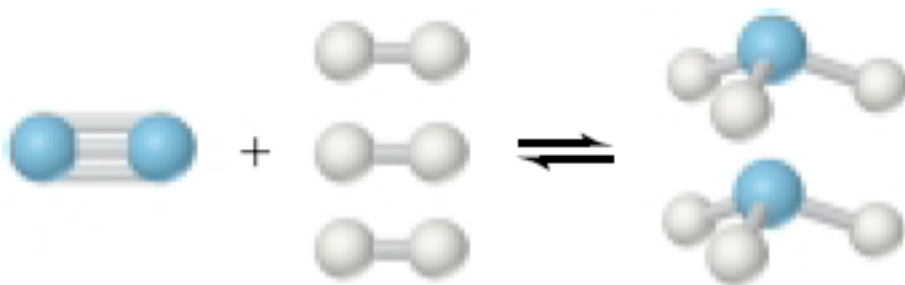
- Η συγκέντρωση των αντιδρώντων ή των προϊόντων
- Η πίεση και ο όγκος
- Η θερμοκρασία

Το ποσοτικό αποτέλεσμα μιας αλλαγής στους παραπάνω παράγοντες στη σύσταση ενός μίγματος ισορροπίας μπορεί να προβλεφθεί από την αρχή Le Châtelier:

«Όταν ένα σύστημα σε ισορροπία διαταράσσεται λόγω μεταβολής ενός από τους παραπάνω παράγοντες, τότε η ισορροπία του συστήματος μετατοπίζεται προς εκείνη την κατεύθυνση που τείνει να εξουδετερώσει τη μεταβολή».

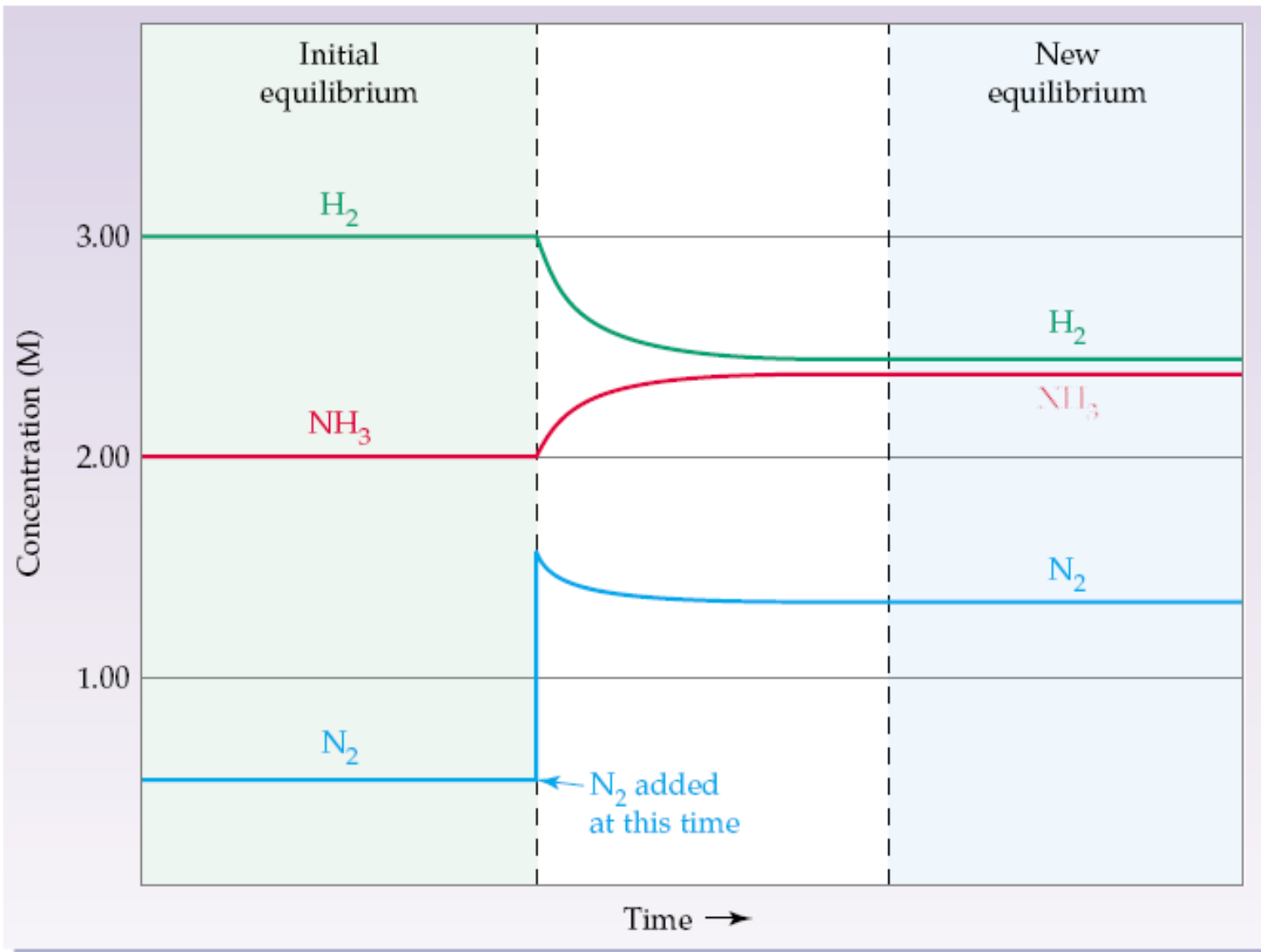
## Μεταβολή Μίγματος Ισορροπίας: Αλλαγές στη Συγκέντρωση

Λαμβάνεται η παρακάτω αντίδραση:



Ας υποθεθεί ότι το μίγμα ισορροπίας έχει σύσταση 0.5 M  $\text{N}_2$ , 3 M  $\text{H}_2$  και 1.98 M  $\text{NH}_3$  και ότι η ισορροπία διαταράσσεται με την αύξηση του  $\text{N}_2$  σε 1.5 M. Σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier, η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς την πλευρά όπου θα καταναλωθεί ορισμένη ποσότητα  $\text{N}_2$  (η αιτία της διατάραξης).

Εξαιτίας αυτού, θα μειωθεί επίσης συγκέντρωση  $\text{H}_2$  και θα παραχθεί  $\text{NH}_3$ , σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης. Έτσι, θα διαμορφωθεί μια νέα ισορροπία.



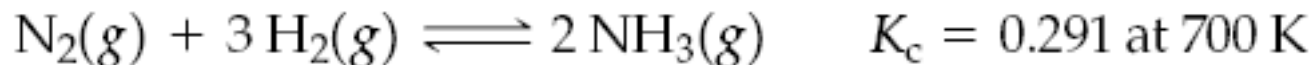
## Μεταβολή Μίγματος Ισορροπίας: Αλλαγές στη Συγκέντρωση

Γενικώς, λοιπόν, όταν μια ισορροπία διαταράσσεται μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση οποιουδήποτε αντιδρώντος ή προϊόντος, η αρχή Le Châtelier προβλέπει ότι:

- Όταν ένα αντιδρών ή προϊόν προστίθεται, η ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση όπου υπάρχει κατανάλωση της προστιθέμενης ουσίας.
- Όταν ένα αντιδρών ή προϊόν αφαιρείται, η ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση όπου υπάρχει παραγωγή της αφαιρεθείσας ουσίας.

## Μεταβολή Μίγματος Ισορροπίας: Αλλαγές στην Πίεση και τον Όγκο

Λαμβάνεται η παρακάτω αντίδραση:



Η ισοσταθμισμένη εξίσωση της αντίδρασης έχει 4 mol αερίων στην αριστερή πλευρά και 2 mol αερίου στη δεξιά.

Εάν αυξηθεί η πίεση μειώνοντας τον όγκο (σύμφωνα με  $P = nRT/V$ ), τότε η αρχή Le Châtelier προβλέπει ότι η αντίδραση θα μετατοπισθεί από τ' αριστερά προς τα δεξιά, έτσι ώστε τα 4 mol να γίνουν 2.

## Μεταβολή Μίγματος Ισορροπίας: Αλλαγές στην Πίεση και τον Όγκο

Γενικά, η αρχή Le Châtelier προβλέπει ότι:

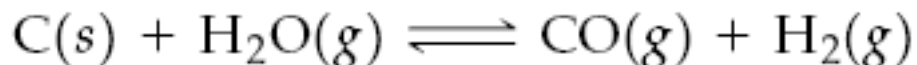
- Μια αύξηση της πίεσης μέσω μείωσης του όγκου θα μετατοπίσει μια αντίδραση προς την κατεύθυνση όπου μειώνεται ο αριθμός των mol.
- Μια μείωση της πίεσης μέσω αύξησης του όγκου θα μετατοπίσει μια αντίδραση προς την κατεύθυνση όπου αυξάνεται ο αριθμός των mol.



## Μεταβολή Μίγματος Ισορροπίας: Αλλαγές στην Πίεση και τον Όγκο

Στην εφαρμογή της αρχής Le Châtelier σε μια ετερογενή ισορροπία, η επίδραση της πίεσης σε στερεά ή υγρά μπορεί ν' αγνοηθεί, επειδή ο όγκος τους παραμένει πρακτικά σταθερός σε αλλαγές πίεσης.

Λαμβάνεται για παράδειγμα η αντίδραση:

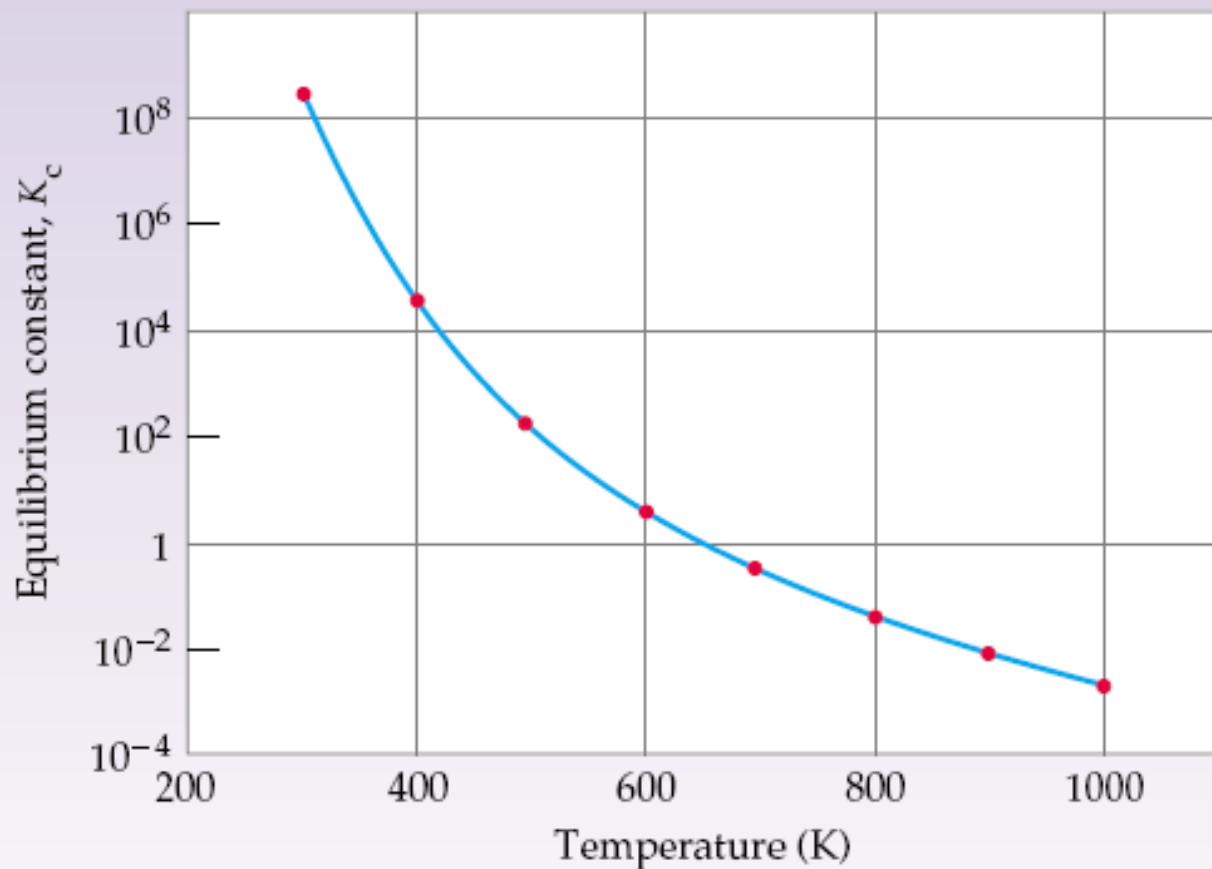
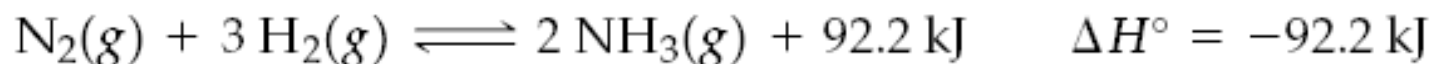


Αγνοώντας τον C, παρατηρείται ότι μια μείωση του όγκου (αύξηση της πίεσης) θα μετατοπίσει την ισορροπία από τα δεξιά προς τ' αριστερά γιατί τα mol θα μειωθούν από 2 σε 1.

## Μεταβολή Μίγματος Ισορροπίας: Αλλαγές στη Θερμοκρασία

Μια αλλαγή στη θερμοκρασία σχεδόν πάντα επιφέρει μεταβολή της σταθεράς ισορροπίας. Για παράδειγμα, η σύνθεση της αμμωνίας είναι εξώθερμη αντίδραση και η  $K_c$  μειώνεται κατά ένα παράγοντα  $10^{11}$  μέσα σ' ένα εύρος 300 – 1000 K.

Σε χαμηλές θερμοκρασίες, το μίγμα ισορροπίας είναι πλούσιο σε  $\text{NH}_3$  γιατί η  $K_c$  είναι μεγάλη. Σε υψηλές θερμοκρασίες, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τη δημιουργία  $\text{N}_2$  και  $\text{H}_2$ .



Temp (K)	$K_c$
300	$2.6 \times 10^8$
400	$3.9 \times 10^4$
500	$1.7 \times 10^2$
600	4.2
700	$2.9 \times 10^{-1}$
800	$3.9 \times 10^{-2}$
900	$8.1 \times 10^{-3}$
1000	$2.3 \times 10^{-3}$

## Μεταβολή Μίγματος Ισορροπίας: Αλλαγές στη Θερμοκρασία

Γενικά, η εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας από τη θερμοκρασία είναι συνάρτηση της  $\Delta H^\circ$  της αντίδρασης:

- Η σταθερά ισορροπίας για μια εξώθερμη αντίδραση (αρνητική  $\Delta H^\circ$ ) μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.
- Η σταθερά ισορροπίας για μια ενδόθερμη αντίδραση (θετική  $\Delta H^\circ$ ) αυξάνεται με την μείωση της θερμοκρασίας.