

Γενική Χημεία

Ενότητα 11^η: Χημική ισορροπία



Πανεπιστήμιο
Θεσσαλίας

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής

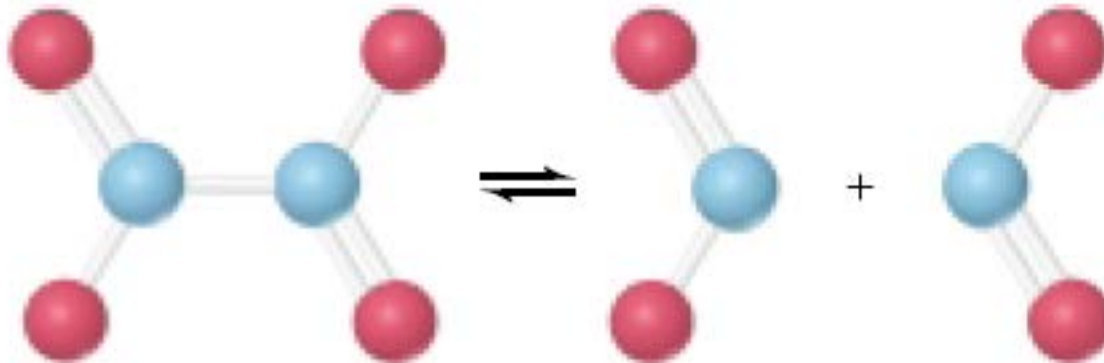
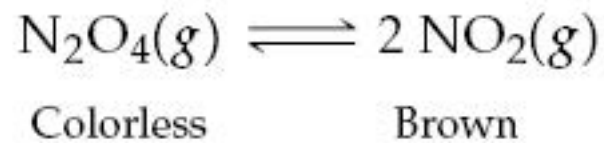
Οκτώβριος 2018

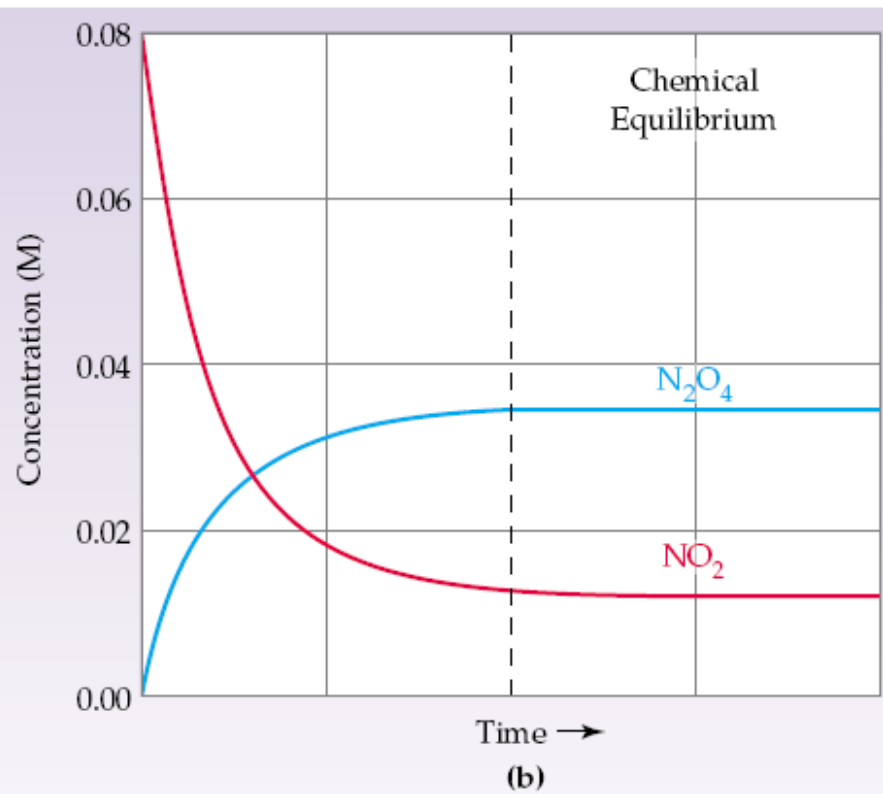
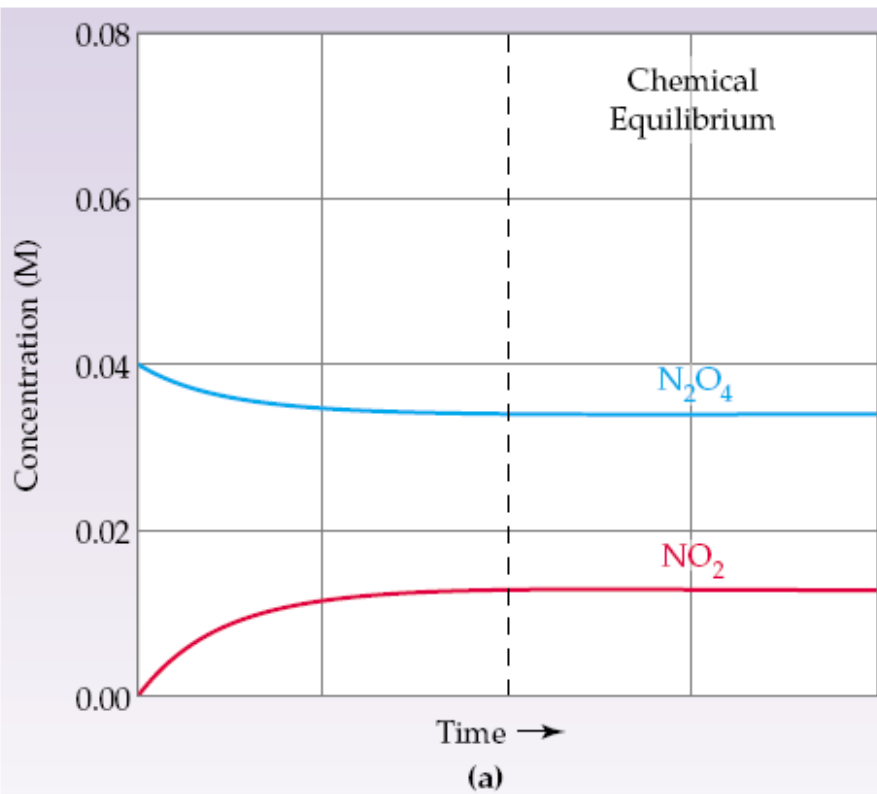
Δρ. Δημήτρης Π. Μακρής – Αναπληρωτής Καθηγητής

Η Κατάσταση Ισορροπίας

2

Πολλές αντιδράσεις δεν πραγματοποιούνται μέχρι πλήρους ολοκλήρωσής. Λαμβάνεται για παράδειγμα η διάσπαση του N_2O_4 σε NO_2 :





Η Κατάσταση Ισορροπίας

Τα δύο παραπάνω πειράματα αποδεικνύουν ότι η αλληλομετατροπή του N_2O_4 και 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.

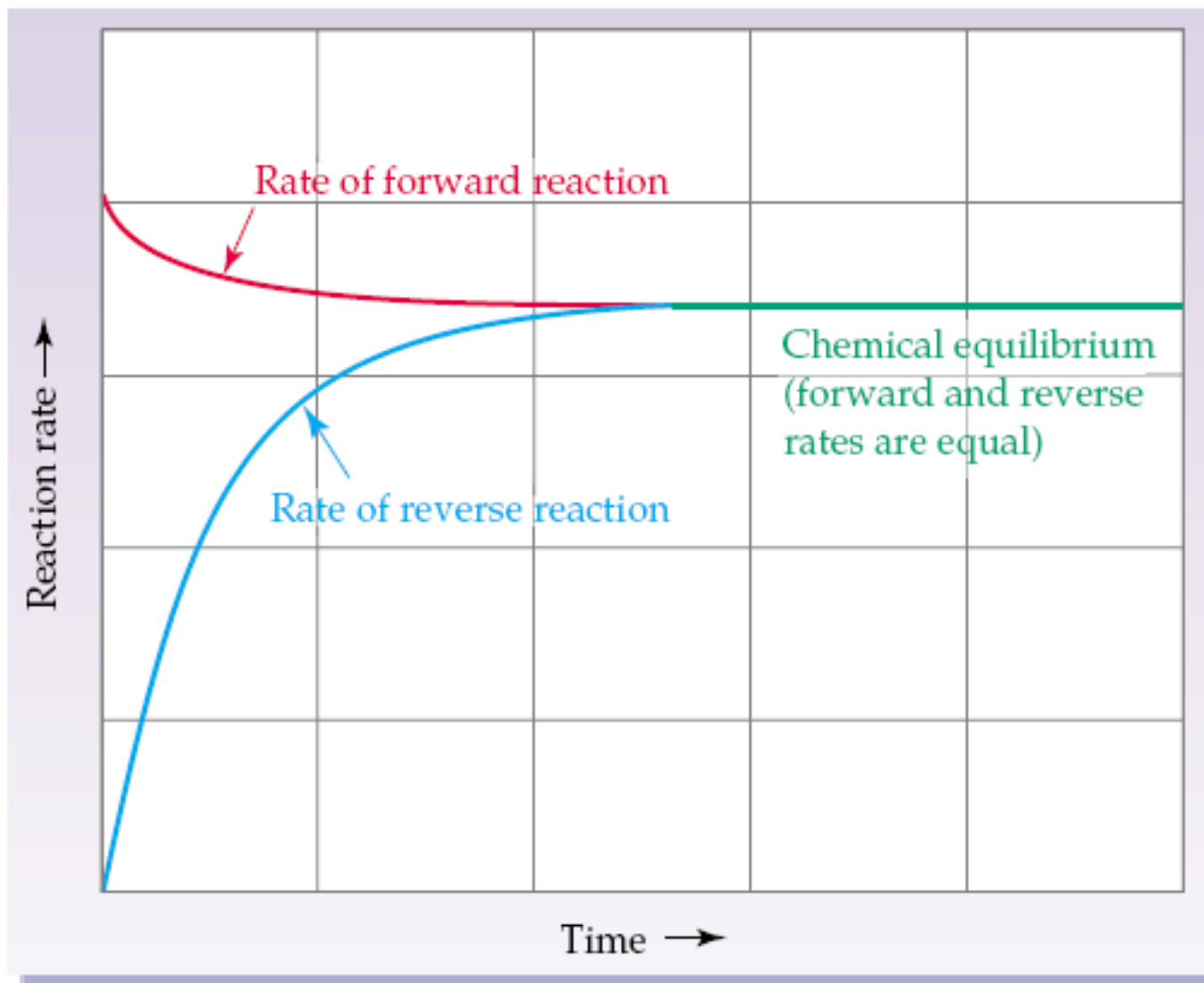
Με αυστηρούς όρους, κάθε αντίδραση είναι αντιστρεπτή. Ορισμένες αντιδράσεις χαρακτηρίζονται μη-αντιστρεπτές, απλά και μόνο επειδή η ταχύτητα της ανάστροφης αντίδρασης είναι πολύ πιο αργή.

Η Κατάσταση Ισορροπίας

5

Στην περίπτωση των N_2O_4 και 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

7

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

8

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	4.64×10^{-3}
2	0.0000	0.0800	0.0337	0.0125	4.64×10^{-3}
3	0.0600	0.0000	0.0522	0.0156	4.66×10^{-3}
4	0.0000	0.0600	0.0246	0.0107	4.65×10^{-3}
5	0.0200	0.0600	0.0429	0.0141	4.63×10^{-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

10

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:

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

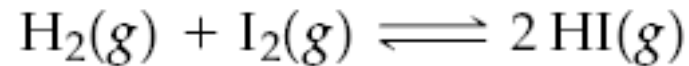
Η Σταθερά Ισορροπίας K_p

11

Δηλαδή, ισχύει ότι:

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

Για παράδειγμα, λαμβάνεται η αντίδραση:



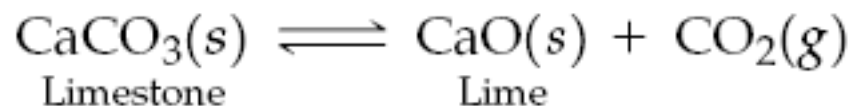
Ισχύει ότι $\Delta n = 2 - (1 + 1) = 0$. Άρα:

$$K_p = K_c$$

Ετερογενής Ισορροπία

12

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

13

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

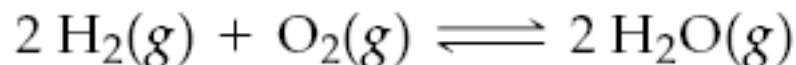
$$K_c = [CO_2] \quad K_p = P_{CO_2}$$

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:



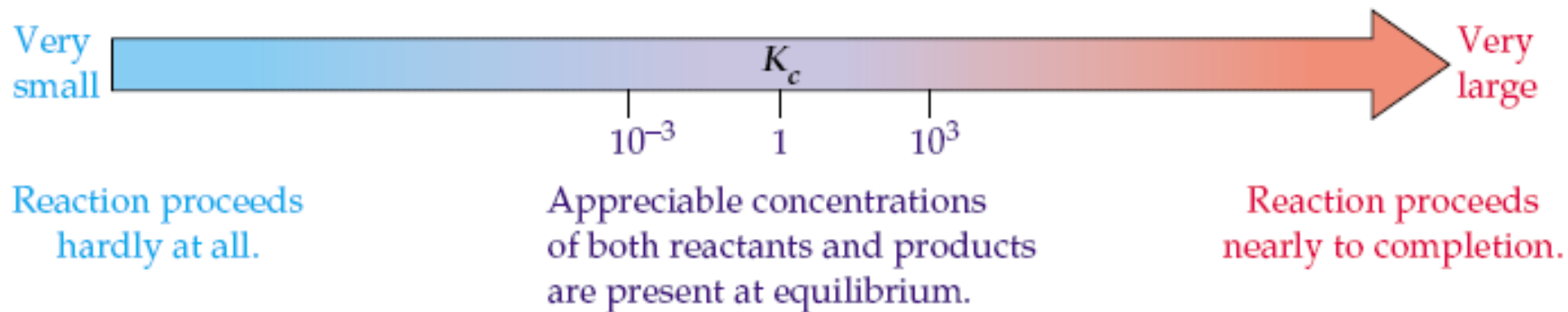
$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]} = 2.4 \times 10^{47} \quad \text{at } 500 \text{ K}$$

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.

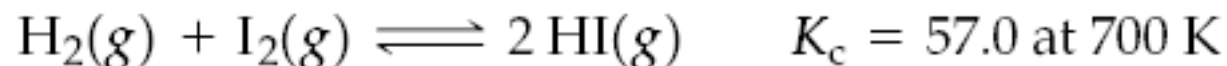


Η Χρήση της Σταθεράς Ισορροπίας

17

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 **πηλικον 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

19

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

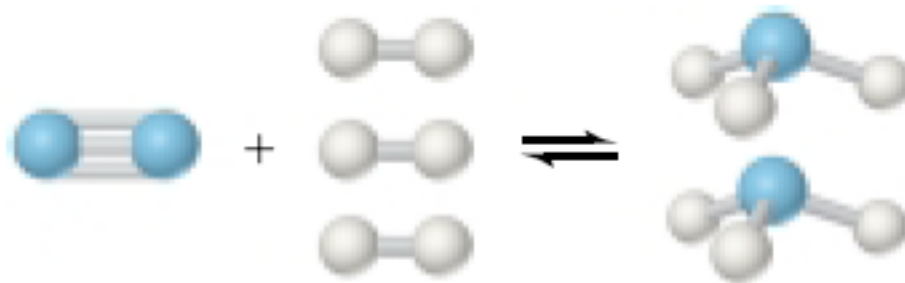
Το ποσοτικό αποτέλεσμα μιας αλλαγής στους παραπάνω παράγοντες στη σύσταση ενός μίγματος ισορροπίας μπορεί να προβλεφθεί από την αρχή Le Châtelier:

«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

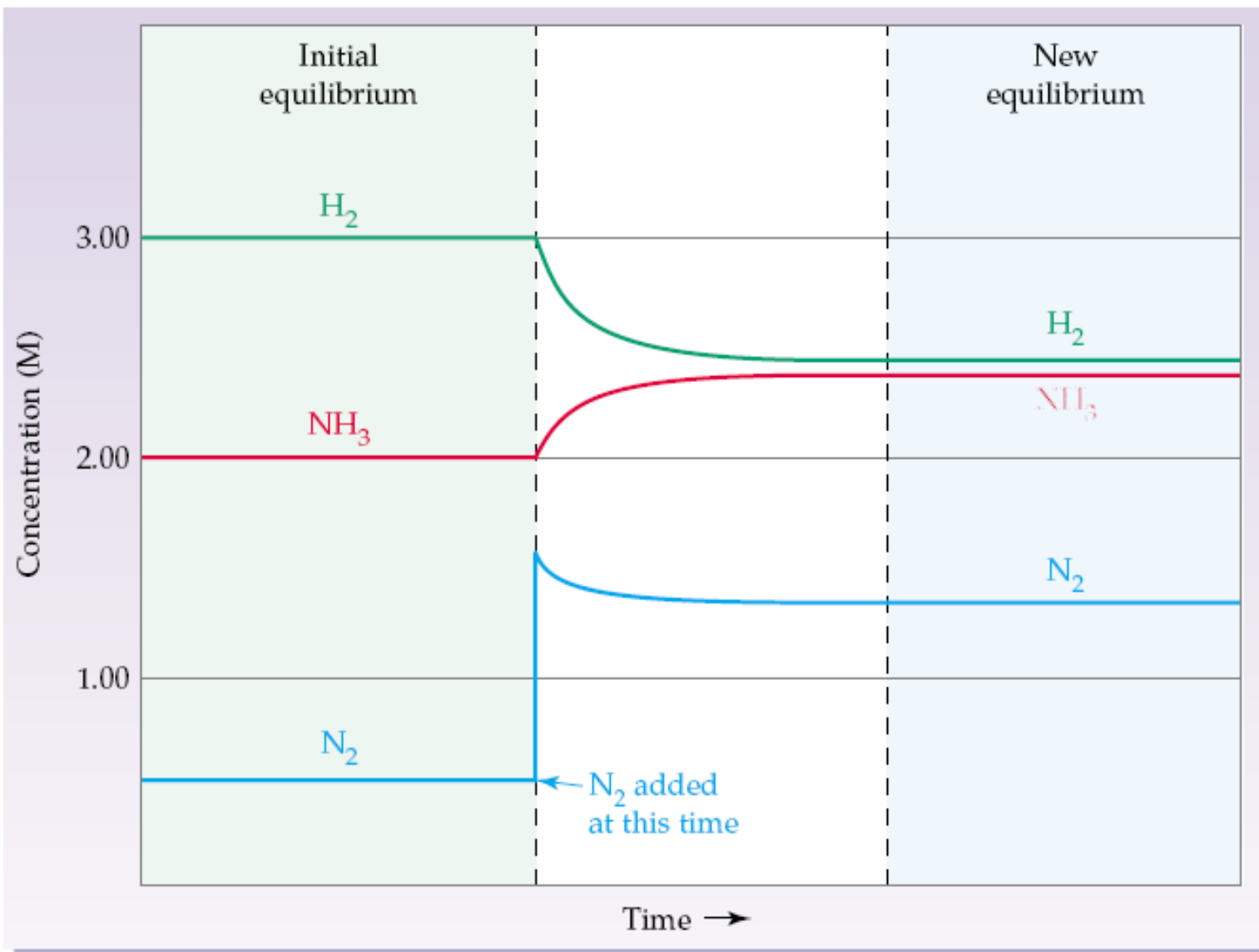
20

Λαμβάνεται η παρακάτω αντίδραση:



Ας υποθεθεί ότι το μίγμα ισορροπίας έχει σύσταση 0.5 M N_2 , 3 M H_2 και 1.98 M NH_3 και ότι η ισορροπία διαταράσσεται με την αύξηση του N_2 σε 1.5 M. Σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier, η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς την πλευρά όπου θα καταναλωθεί ορισμένη ποσότητα N_2 (η αιτία της διατάραξης).

Εξαιτίας αυτού, θα μειωθεί επίσης συγκέντρωση H_2 και θα παραχθεί NH_3 , σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης. Έτσι, θα διαμορφωθεί μια νέα ισορροπία.



Μεταβολή Μίγματος Ισορροπίας: Αλλαγές στη Συγκέντρωση

22

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 στη Συγκέντρωση

23

Για να διαπιστωθεί γιατί η αρχή Le Châtelier έχει εφαρμογή, λαμβάνεται υπόψη το πηλίκο της αντίδρασης. Σύμφωνα με την πρώτη ισορροπία, ισχύει ότι:

$$Q_c = \frac{[\text{NH}_3]_t^2}{[\text{N}_2]_t[\text{H}_2]_t^3} = \frac{(1.98)^2}{(0.50)(3.00)^3} = 0.29 = K_c$$

Όταν η συγκέντρωση του N_2 όμως αυξηθεί σε 1.5 M, τότε ισχύει ότι:

$$Q_c = \frac{[\text{NH}_3]_t^2}{[\text{N}_2]_t[\text{H}_2]_t^3} = \frac{(1.98)^2}{(1.50)(3.00)^3} = 0.0968 < K_c$$

Μεταβολή Μίγματος Ισορροπίας: Αλλαγές στη Συγκέντρωση

24

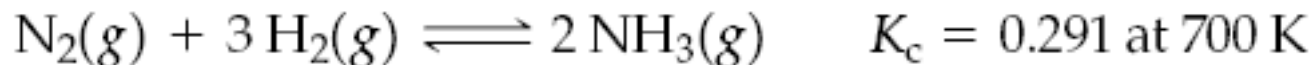
Για να επέλθει το σύστημα σε νέα ισορροπία, το Q_c πρέπει ν' αυξηθεί. Αυτό σημαίνει μείωση της συγκέντρωσης H_2 και αύξηση της συγκέντρωσης NH_3 . Όταν επέρχεται η νέα ισορροπία, διαπιστώνεται ότι:

$$Q_c = \frac{[NH_3]_t^2}{[N_2]_t[H_2]_t^3} = \frac{(2.36)^2}{(1.31)(2.43)^3} = 0.296 = K_c$$

Μεταβολή Μίγματος Ισορροπίας: Αλλαγές στην Πίεση και τον Όγκο

25

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

26

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

27

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:



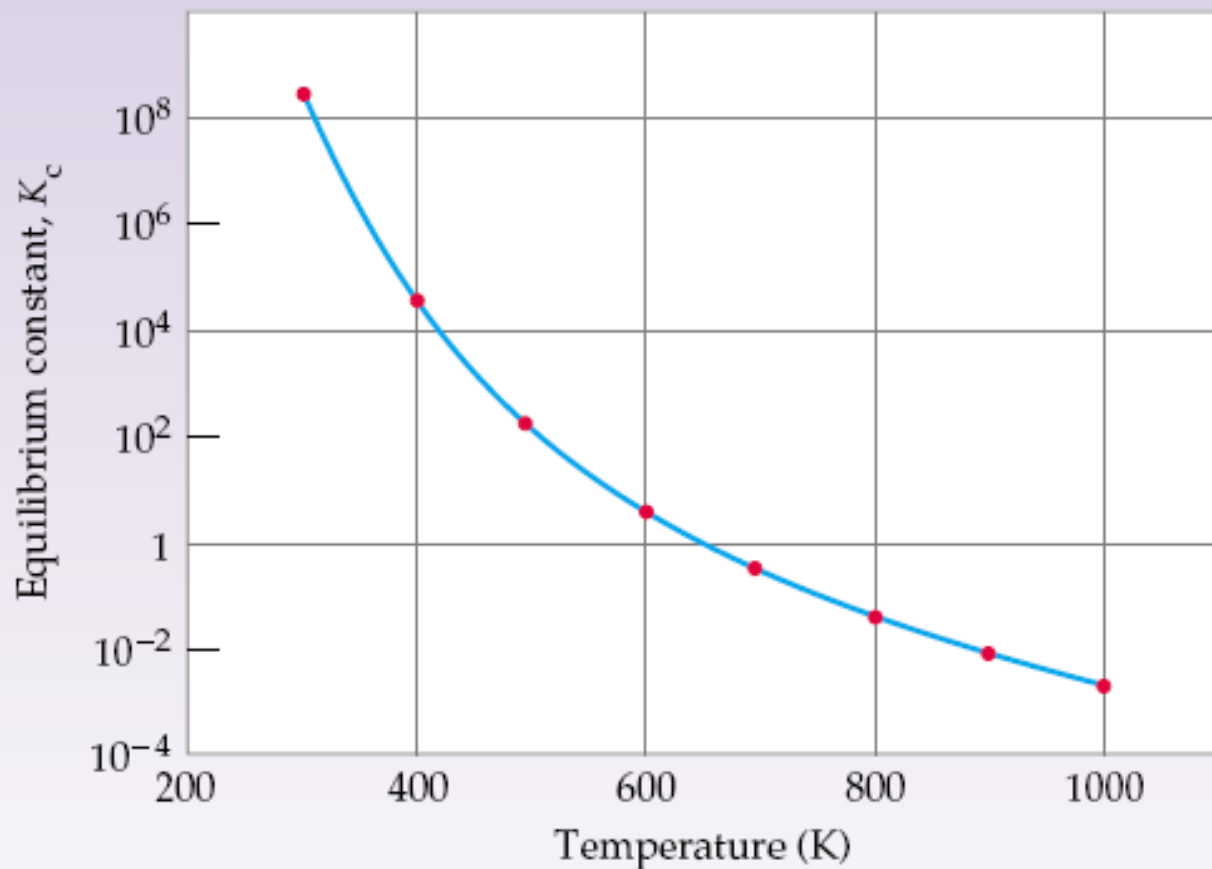
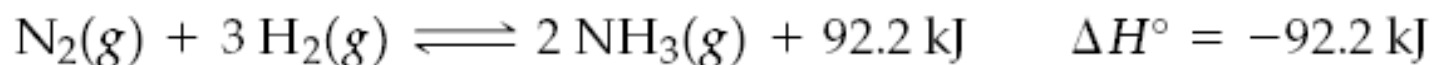
Αγνοώντας τον C, παρατηρείται ότι μια μείωση του όγκου (αύξηση της πίεσης) θα μετατοπίσει την ισορροπία από τα δεξιά προς τ' αριστερά γιατί τα mol θα μειωθούν από 2 σε 1.

Μεταβολή Μίγματος Ισορροπίας: Αλλαγές στη Θερμοκρασία

28

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 NH_3 γιατί η K_c είναι μεγάλη. Σε υψηλές θερμοκρασίες, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τη δημιουργία N_2 και H_2 .



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

Μεταβολή Μίγματος Ισορροπίας: Αλλαγές στη Θερμοκρασία

30

Γενικά, η εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας από τη θερμοκρασία είναι συνάρτηση της ΔH° της αντίδρασης:

- Η σταθερά ισορροπίας για μια εξώθερμη αντίδραση (αρνητική ΔH°) μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.
- Η σταθερά ισορροπίας για μια ενδόθερμη αντίδραση (θετική ΔH°) αυξάνεται με την μείωση της θερμοκρασίας.

Η Σύνδεση Μεταξύ Χημικής Ισορροπίας & Χημικής Κινητικής

31

Ας υποθεθεί η γενική, αντιστρεπτή αντίδραση:



Ας υποθεθεί επίσης ότι η κανονική και η ανάστροφη αντίδραση συμβαίνουν σ' ένα μοναδικό διμοριακό βήμα· είναι δηλαδή στοιχειώδης αντιδράσεις. Τότε θα ισχύει:

$$\text{Rate of forward reaction} = k_f [A][B]$$

$$\text{Rate of reverse reaction} = k_r [C][D]$$

Στην κατάσταση ισορροπίας, όμως, οι ταχύτητες της κανονικής και την ανάστροφης αντίδρασης είναι ίσες, οπότε:

$$k_f [A][B] = k_r [C][D] \quad \text{at equilibrium}$$

$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Η Σύνδεση Μεταξύ Χημικής Ισορροπίας & Χημικής Κινητικής

32

Εφόσον όμως ισχύει ότι:

$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

τότε:

$$K_c = \frac{k_f}{k_r}$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι η θεμελιώδης σύνδεση μεταξύ χημικής ισορροπίας και χημικής κινητικής.