

ΧΗΜ 201-ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

2^ο Εξάμηνο - 4^ο Εξάμηνο

**Η σταθερά χημικής ισορροπίας
και η επίδραση των συνθηκών στην ισορροπία**

**Δρ. Πέτρος Γκίκας, Καθηγητής
Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος,
Πολυτεχνείο Κρήτης**

Το ελάχιστο της ενέργειας Gibbs (1/2)

- Η **ενέργεια Gibbs αντίδρασης**, $\Delta_r G$ ορίζεται ως η κλίση της γραφικής παράστασης της ενέργειας Gibbs ως προς την πρόοδο, ξ , της αντίδρασης:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T}$$

- Αν η αντίδραση $A \rightarrow B$ προχωρά κατά $d\xi$, τότε η μεταβολή της ενέργειας Gibbs ισούται με:

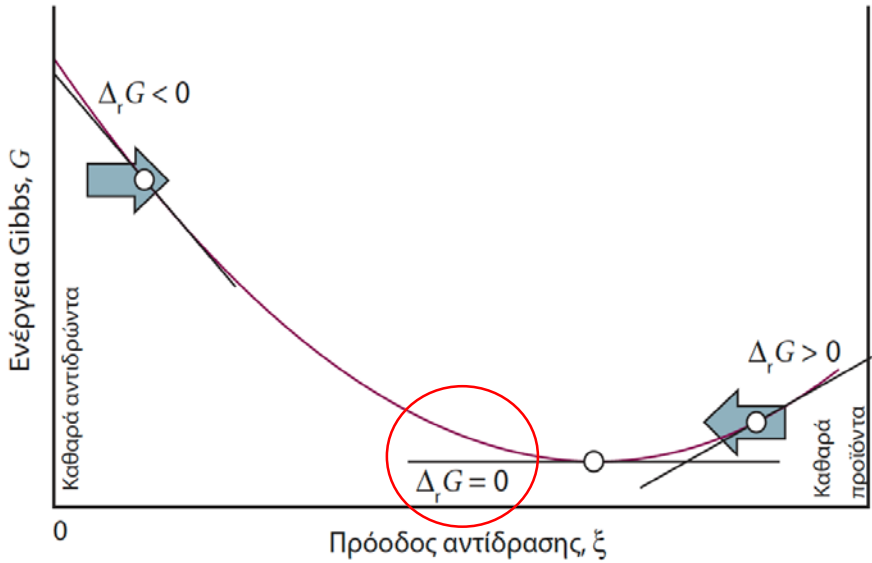
$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi = (\mu_B - \mu_A) d\xi$$

- Με βάση τα παραπάνω, προκύπτει ότι:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \mu_B - \mu_A$$

Οπότε: Το $\Delta_r G$ μπορεί να ερμηνευθεί και ως η διαφορά μεταξύ των χημικών δυναμικών των προϊόντων και των αντιδρώντων στην τρέχουσα σύσταση του αντιδρώντος μείγματος.

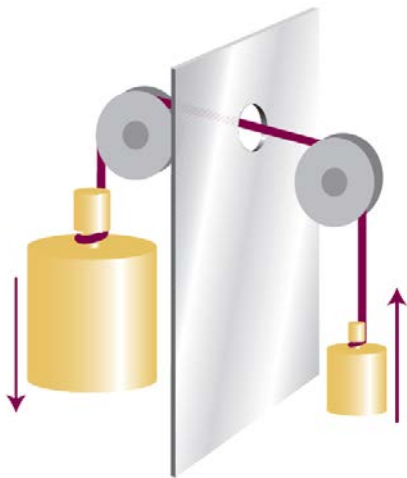
Το ελάχιστο της ενέργειας Gibbs (2/2)

- Η κλίση της γραφικής παράστασης της ενέργειας Gibbs ως προς την πρόοδο της αντίδρασης μεταβάλλεται καθώς αντίδραση προχωρά, επειδή τα χημικά δυναμικά εξαρτώνται από τη σύσταση.
 - Όταν $\mu_A > \mu_B$ ($\Delta_r G < 0$): $A \rightarrow B$ είναι αυθόρμητη
 - Όταν $\mu_A < \mu_B$ ($\Delta_r G > 0$): $B \rightarrow A$ είναι αυθόρμητη
 - Όταν $\mu_A = \mu_B$ ($\Delta_r G = 0$): Η αντίδραση είναι στην ισορροπία και δεν οδεύει αυθόρμητα προς κάποια κατεύθυνση (συνθήκη ισορροπίας).
- 
- Η ισορροπία αντιστοιχεί σε μηδενική κλίση στο ελάχιστο της ενέργειας Gibbs.
 - Το χημικό δυναμικό αντιπροσωπεύει την τάση για χημική μεταβολή και η ισορροπία επιτυγχάνεται όταν αυτές οι τάσεις είναι σε ισορροπία.

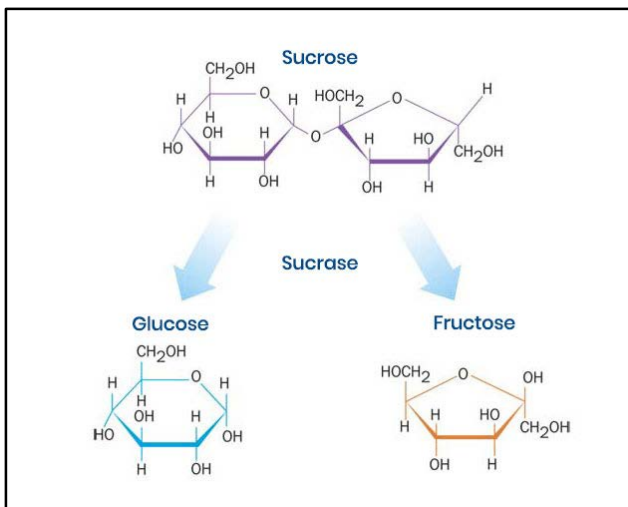
Εξώεργες αντιδράσεις

- Μια αντίδραση για την οποία η ευθεία αντίδραση είναι αυθόρμητη, $\Delta_r G < 0$, ονομάζεται εξώεργη.

Παραδείγματα:



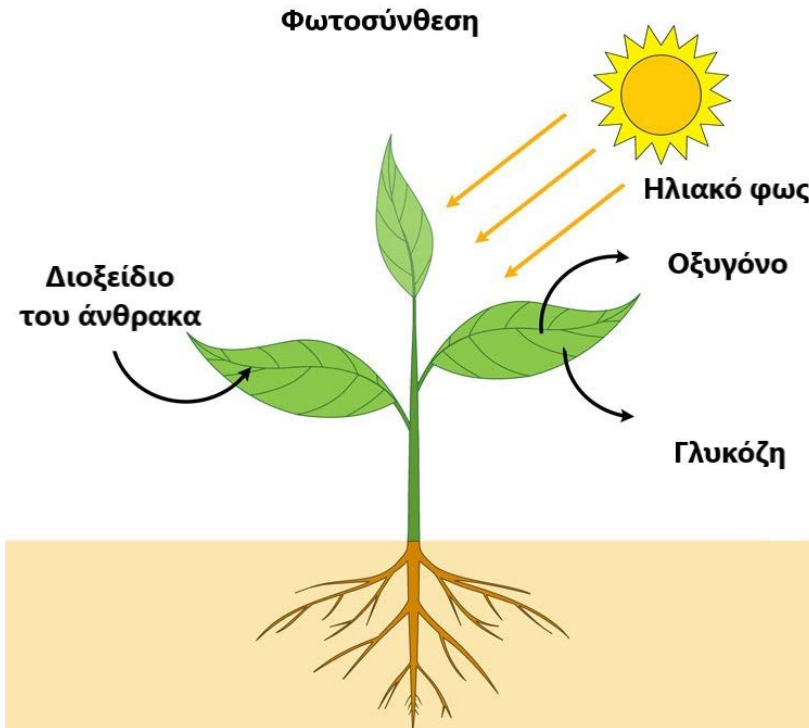
- Αν δύο βάρη έχουν συζευχθεί όπως φαίνεται στην εικόνα, τότε το βαρύτερο θα κινήσει το ελαφρύτερο προς τη μη αυθόρμητη κατεύθυνση: συνολικά η διεργασία είναι ακόμα αυθόρμητη.
- Τα δύο βάρη είναι τα ανάλογα των χημικών αντιδράσεων: μία αντίδραση με έντονα αρνητική ΔG μπορεί να αναγκάσει μια άλλη αντίδραση με λιγότερο αρνητική ΔG να προχωρήσει στη δική της μη αυθόρμητη κατεύθυνση.



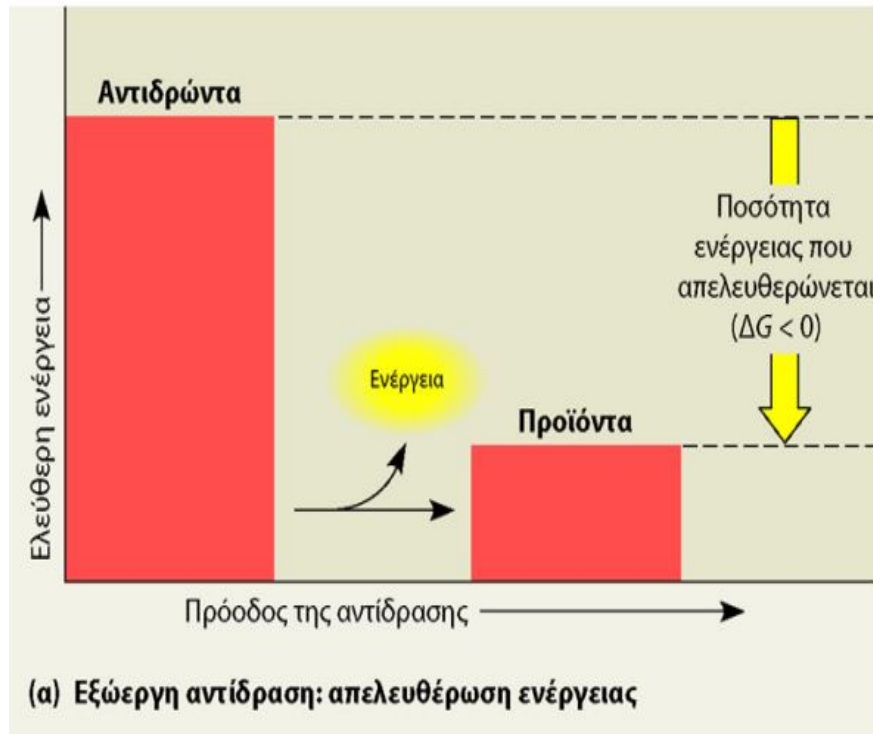
$\text{glucose} + \text{fructose} \rightleftharpoons \text{sucrose}$	$\Delta G = +27 \text{ kJ/mol}$
$\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ADP} + \text{P}_i$	$\Delta G = -30 \text{ kJ/mol}$
$\text{glucose} + \text{fructose} + \text{ATP} \rightleftharpoons \text{sucrose} + \text{ADP} + \text{P}_i$	$\Delta G = -3 \text{ kJ/mol}$

Ενδόεργες αντιδράσεις

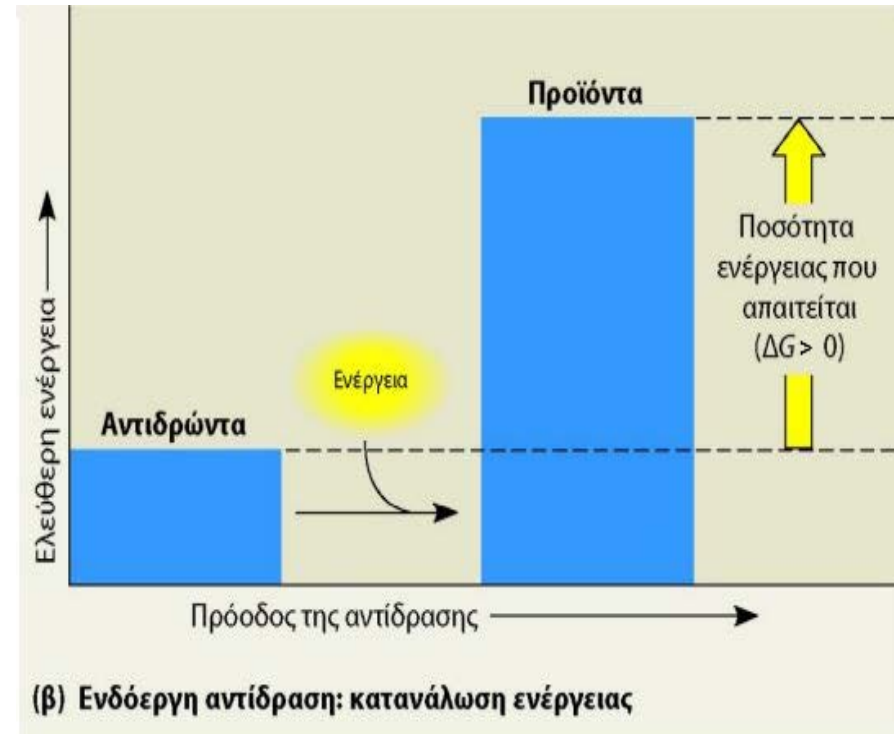
- Μια αντίδραση για την οποία η αντίστροφη αντίδραση είναι αυθόρμητη, $\Delta_r G > 0$, ονομάζεται ενδόεργη.
- Μια ενδόεργη αντίδραση (όπως η φωτοσύνθεση) είναι μια αντίδραση που για να λάβει χώρα πρέπει να της προσφερθεί έργο.



Ενδόεργες και εξώεργες αντιδράσεις



- Η αντίδραση είναι αυθόρμητη
- Απελευθερώνεται ενέργεια
- $\Delta_r G < 0$



- Η αντίδραση δεν είναι αυθόρμητη
- Απορροφάται ενέργεια
- $\Delta_r G > 0$

Η περιγραφή της ισορροπίας (1/7)

- Όταν τα A και B είναι τέλεια αέρια, τότε ισχύει ότι:

$$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A = (\mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus}) - (\mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus}) = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p_A}$$

- Αν λόγος των μερικών πιέσεων ισούται με Q τότε ισχύει ότι:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q, \text{ όπου } Q = \frac{p_B}{p_A}$$

- Στην ισορροπία, είναι $\Delta_r G = 0$. Ο λόγος των μερικών πιέσεων, δηλαδή το πηλίκο αντίδρασης Q, έχει στην ισορροπία μία ορισμένη τιμή K. Επομένως, ισχύει ότι:

$$0 = \Delta_r G^\ominus + RT \ln K \rightarrow \Delta_r G^\ominus = -RT \ln K, \text{ όπου } K = \left(\frac{p_B}{p_A} \right)_{\text{ισορροπία}}$$



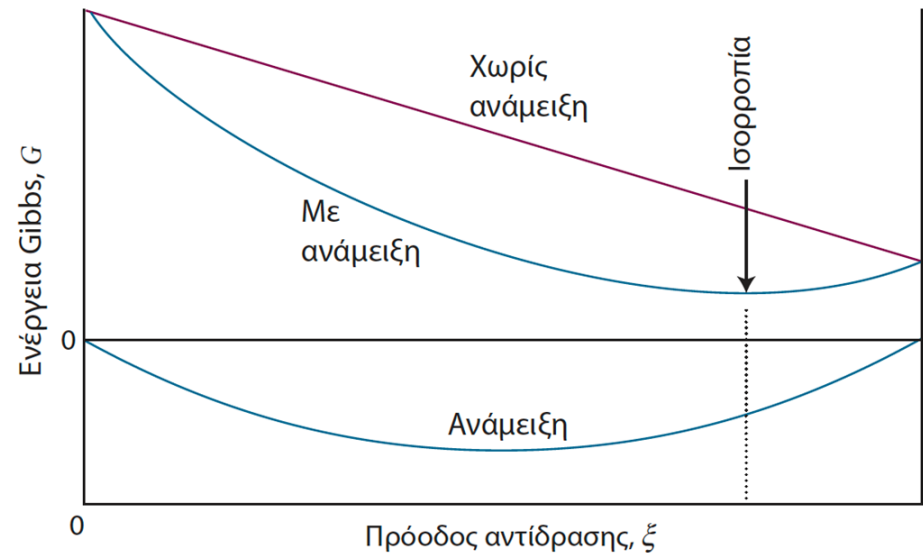
Κρίσιμη σχέση μεταξύ θερμοδυναμικών δεδομένων, όπως οι ενθαλπίες σχηματισμού, οι μοριακές εντροπίες και οι ενέργειες σχηματισμού Gibbs και η σύσταση ισορροπίας μιας χημικής αντίδρασης.

Η περιγραφή της ισορροπίας (2/7)

- Το ελάχιστο της ενέργειας Gibbs που αντιστοιχεί σε $\Delta_r G = 0$, πηγάζει από την ενέργεια Gibbs ανάμειξης δύο υγρών:

$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

- Αν αγνοηθεί η ανάμειξη των αντιδρώντων και των προϊόντων, τότε η Ενέργεια Gibbs μεταβάλλεται γραμμικά από την αρχική στην τελική της τιμή και η κλίση της ευθείας είναι $\Delta_r G^\ominus$.



- Καθώς παράγονται προϊόντα, υπάρχει περαιτέρω συνεισφορά στην ενέργεια Gibbs που οφείλεται στην ανάμειξη (κάτω καμπύλη).
- Το άθροισμα των δύο συνεισφορών εμφανίζει ελάχιστο που αντιστοιχεί στη σύσταση ισορροπίας του συστήματος.

Η περιγραφή της ισορροπίας (3/7)

- Μία χημική αντίδραση μπορεί να εκφραστεί συμβολικά βάσει των στοιχειομετριών της αριθμών ως εξής:

$$0 = \sum_J \nu_J J$$

- Όπου το J δηλώνει τις ουσίες και τα ν_J είναι οι αντίστοιχοι στοιχειομετρικοί αριθμοί στη χημική εξίσωση που είναι θετικοί για προϊόντα και αρνητικοί για αντιδρώντα.
- Στην αντίδραση $2A + B \rightarrow 3C + D$, ισχύει ότι $\nu_A = -2$, $\nu_B = -1$, $\nu_C = +3$, $\nu_D = +1$.

Το πηλίκο της αντίδρασης, Q , ορίζεται ως:

$$Q = \left(\prod_J \alpha_J^{\nu_J} \right)$$

ή

$$Q = \frac{\text{ενεργότητες προϊόντων}}{\text{ενεργότητες αντιδρόντων}}$$

Οπότε, για την παραπάνω αντίδραση:

$$Q = \alpha_A^{-2} \alpha_B^{-1} \alpha_C^3 \alpha_D^1 = \frac{\alpha_C^3 \alpha_D}{\alpha_A^2 \alpha_B}$$

Ενέργεια Gibbs αντίδρασης σε τυχαίο σημείο:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$$

Η περιγραφή της ισορροπίας (4/7)

- Η πρότυπη ενέργειας Gibbs αντίδρασης υπολογίζεται ως εξής:

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_{\text{Προϊόντα}} \nu \Delta_f G^\ominus - \sum_{\text{Αντιδρώντα}} \nu \Delta_f G^\ominus$$

Όπου τα ν είναι οι στοιχειομετρικοί συντελεστές (θετικοί)

- Στην κατάσταση ισορροπίας η κλίση του G είναι μηδέν: $\Delta_r G = 0$. Οι ενεργότητες έχουν τότε τις τιμές ισορροπίας $Q = K$, και ισχύει ότι:

$$K = \left(\prod_j \alpha_j^{\nu_j} \right)$$

Όπου το K είναι η τιμή του Q στην ισορροπία

- Η σταθερά ισορροπίας K , που εκφράζεται συναρτήσεως ενεργοτήτων **ονομάζεται θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας (αδιάστατη)**.

Στην ισορροπία, $\Delta_r G = 0$, οπότε:

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$$

Η περιγραφή της ισορροπίας (5/7)

Παράδειγμα 1: Υπολογίστε τη σταθερά ισορροπίας για την αντίδραση σύνθεση της αμμωνίας, $\text{N}_2 (\text{g}) + 3\text{H}_2 (\text{g}) \leftrightarrow 2\text{NH}_3 (\text{g})$, στους 298 K, και δείξτε με ποιο τρόπο η K συνδέεται με τις μερικές πιέσεις των ουσιών στην ισορροπία, όταν η ολική πίεση είναι αρκετά χαμηλή ώστε τα αέρια να θεωρούνται τέλεια.

Λύση

- Η πρότυπη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης υπολογίζεται ως:

$$\Delta_r G^\ominus = 2 \Delta_f G^\ominus (\text{NH}_3, \text{g}) - \{ \Delta_f G^\ominus (\text{N}_2, \text{g}) + 3 \Delta_f G^\ominus (\text{H}_2, \text{g}) \} \rightarrow$$

$$\Delta_r G^\ominus = 2 \Delta_f G^\ominus (\text{NH}_3, \text{g}) = 2 \cdot (-16,45 \text{ kJmol}^{-1})$$

$$\text{Τότε (από την } \Delta_r G^\ominus = -RT \ln K \text{)} \rightarrow \ln K = - \frac{2 (-16,45 \text{ Jmol}^{-1})}{8,3145 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1} 298 \text{ K}} \rightarrow K = 5,8 \cdot 10^5$$

- Η θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας K για την αντίδραση



$$K = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2}^3}$$

- Σε χαμηλές πιέσεις, οι ενεργότητες α, μπορούν να αντικατασταθούν από τους λόγους $p_i/p^\ominus$, οπότε:



$$K = \frac{(p_{\text{NH}_3}/p^\ominus)^2}{(p_{\text{N}_2}/p^\ominus)(p_{\text{H}_2}/p^\ominus)^3} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 p^\ominus^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}$$

Η περιγραφή της ισορροπίας (6/7)

Παράδειγμα 2: Ο βαθμός διάσπασης, α , ορίζεται ως το κλάσμα του αντιδρώντος που έχει αποσυντεθεί αν η αρχική ποσότητα αντιδρώντος είναι n και η ποσότητα στην ισορροπία είναι $n_{\text{ισ}}$, τότε $\alpha = (n - n_{\text{ισ}})/n$. Η πρότυπη ενέργεια Gibbs αντίδρασης για την αποσύνθεση $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ είναι $+118,08 \text{ kJmol}^{-1}$ στους 2.300K . Ποιος είναι ο βαθμός διάσπασης του H_2O στους 2.300K όταν η αντίδραση έρχεται σε ισορροπία σε ολική πίεση, $1,00 \text{ bar}$;

Λύση

• Η σταθερά ισορροπία ισούται με: $\ln K = - \frac{\Delta_r G^\ominus}{RT} = \frac{1,1808 \cdot 10^5 \text{ Jmol}^{-1}}{8,3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 2.300 \text{ K}} \rightarrow K = 2,08 \cdot 10^{-3}$

- Η σύσταση ισορροπίας εκφράζεται συναρτήσει του α καταρτίζοντας τον ακόλουθο πίνακα:

	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow$	H_2	O_2	
Αρχική ποσότητα	n	0	0	
Μεταβολή για ισορροπία	$-\alpha n$	$+\alpha n$	$+\frac{1}{2} \alpha n$	
Ποσότητα στην ισορροπία	$(1-\alpha)n$	αn	$\frac{1}{2} \alpha n$	Ολική: $(1+\frac{1}{2} \alpha) n$
Γραμμομοριακό κλάσμα, x_i	$\frac{1-\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\frac{1}{2}\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	
Μερική πίεση, p_i	$\frac{(1-\alpha)p}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\alpha p}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\frac{1}{2}\alpha p}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	

Η περιγραφή της ισορροπίας (7/7)

Παράδειγμα 2 (συνέχεια)

- Η σταθερά ισορροπία είναι επομένως:

$$K = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\alpha^3 p^{\frac{1}{2}}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{\frac{1}{2}}}$$

- Υποθέτοντας ότι $\alpha \ll 1$, οπότε $1-\alpha \approx 1$ και $2+\alpha \approx 2$, προκύπτει ότι:

$$K \approx \frac{\alpha^3 p^{\frac{1}{2}}}{2^{\frac{1}{2}}}$$

- Υπό τις δοθείσες συνθήκες, $p = 1 \text{ bar}$, οπότε $\alpha \approx (2^{\frac{1}{2}} K)^{\frac{2}{3}} = 0,0205$. Δηλαδή, περίπου 2 τις εκατό του νερού έχει αποσυντεθεί.

Από το αποτέλεσμα φαίνεται ότι η υπόθεση πως $\alpha \ll 1$, ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα.

Η σχέση μεταξύ των σταθερών θερμοκρασίας (1/2)

- Παρόλο που οι σταθερές ισορροπίας συναρτήσει των ενεργοτήτων είναι ακριβείς, συχνά πρέπει να συσχετιστούν με τις συγκεντρώσεις (κάνοντας χρήση των σχέσεων: $\alpha_1 = \gamma_1 x_1$, $\alpha_1 = \gamma_1 b_1 / b^\ominus$, $\alpha_1 = \gamma_1 [J] / c^\ominus$):
- Για παράδειγμα, η έκφραση της σύστασης συναρτήσει της γραμμομοριακότητας κατά βάρος για μία ισορροπία της μορφής $A + B \leftrightarrow C + D$ (όπου όλες οι ουσίες είναι διαλυμένες σε κάποιο διαλύτη) είναι η εξής:

$$K = \frac{\alpha_C \alpha_D}{\alpha_A \alpha_B} = \frac{\gamma_C \gamma_D}{\gamma_A \gamma_B} \cdot \frac{b_C b_D}{b_A b_B} = K_\gamma K_b$$

- Για πολύ αραιά διαλύματα, μπορεί συχνά να υποτεθεί ότι $K_\gamma \approx 1$, έτσι ώστε $K \approx K_b$.
- Εάν η σταθερά ισορροπίας για μια αντίδραση αέριας φάσης πρέπει να εκφραστεί συναρτήσει γραμμομοριακών συγκεντρώσεων αντί των μερικών πιέσεων, και εάν τα αέρια μπορούν να θεωρηθούν τέλεια, τότε οι όροι p_j που εμφανίζονται στο K μπορούν να αντικατασταθούν από $[J]RT$, έτσι ώστε:

$$K = \prod_j \alpha_j^{v_j} = \prod_j \left(\frac{p_j}{p^\ominus} \right)^{v_j} = \prod_j [J]^{v_j} \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right)^{v_j} = \prod_j [J]^{v_j} \prod_j \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right)^{v_j}$$

Όπου $[J]$ η γραμμομοριακή συγκέντρωση, η οποία ισούται με $[J] = n/V$

Η σχέση μεταξύ των σταθερών θερμοκρασίας (2/2)

- Η **αδιάστατη σταθερά ισορροπίας** K_c (για αντιδράσεις αέριας φάσης) ορίζεται ως:

$$K_c = \prod_J \left(\frac{[J]}{c^\ominus} \right)^{\nu_J}$$

- Επομένως, για **αντίδραση αέριας φάσης** ισχύει ότι:

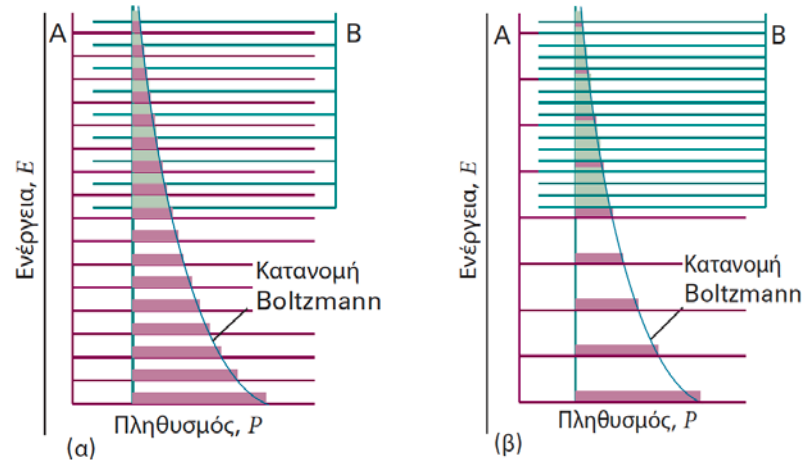
$$K = K_c \prod_J \left(\frac{c^\ominus RT}{p^\ominus} \right)^{\nu_J} = K_c \left(\frac{c^\ominus RT}{p^\ominus} \right)^{\Delta \nu}$$

όπου $\Delta \nu = \sum_J \nu_J$, η οποία είναι η διαφορά $\nu(\text{προϊόντων}) - \nu(\text{αντιδρώντων})$

Η μοριακή ερμηνεία του K (1/2)

- Αν τα αντιδρώντα και τα προϊόντα έχουν παρόμοιες διατάξεις μοριακών ενεργειακών επιπέδων, τότε το επικρατών είδος σε ένα αντιδρών μείγμα στην ισορροπία είναι εκείνο με το χαμηλότερο ενεργειακά σύνολο επιπέδων.

Η κατανομή Boltzmann των πληθυσμών στα ενεργειακά επίπεδα δύο ουσιών A και B.
Η αντίδραση $A \rightarrow B$ είναι ενδόθερμη.



- α) Ενδόθερμη αντίδραση: Οι δύο ουσίες έχουν παρόμοιες πυκνότητες ενεργειακών επιπέδων: ο κύριος όγκος του πληθυσμού σχετίζεται με την ουσία A, έτσι αυτή η ουσία επικρατεί στην ισορροπία.
- β) Ενδόθερμη αντίδραση: Η πυκνότητα των ενεργειακών επιπέδων του B είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη του A και ως αποτέλεσμα, ο πληθυσμός που σχετίζεται με το B είναι μεγαλύτερος από εκείνον που σχετίζεται με το A, έτσι το B επικρατεί στην ισορροπία, παρόλο που αντίδραση είναι ενδόθερμη.

Η μοριακή ερμηνεία του K (2/2)

- Ενεργειακά επίπεδα με κοντινές αποστάσεις σχετίζονται με υψηλή εντροπία, έτσι η επίδραση της εντροπίας υπερσχύει της επίδρασης της ενέργειας.
- Για την ενδόθερμη αντίδραση $A \rightarrow B$, ισχύει ότι: $\Delta_r H^\ominus > 0$. Οπότε:

$$K = e^{-\Delta_r H^\ominus / RT} e^{-\Delta_r S^\ominus / R}$$

- Η θετική ενθαλπία αντίδρασης οδηγεί σε ελάττωση της σταθεράς ισορροπίας (δηλαδή, μία ενδόθερμη αντίδραση αναμένεται να έχει σύσταση ισορροπίας που ευνοεί τα αντιδρώντα).
- Αν υπάρχει θετική εντροπία αντίδρασης, τότε είναι δυνατόν η σύσταση ισορροπίας να ευνοεί τα προϊόντα, παρά τον ενδόθερμο χαρακτήρα της αντίδρασης.

Η επίδραση της πίεσης στην ισορροπία (1/4)

- Η σταθερά ισορροπίας εξαρτάται από την τιμή του $\Delta_r G^\ominus$, το οποίο ορίζεται σε μία δεδομένη, πρότυπη πίεση ($\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$).
- Η τιμή του του $\Delta_r G^\ominus$, άρα και του K , είναι επομένως ανεξάρτητη της πίεσης στην οποία επιτυγχάνεται ισορροπία.
- Παρόλο που η σταθερά ισορροπίας είναι ανεξάρτητη της πίεσης, αυτό δεν σημαίνει απαραίτητα ότι η σύσταση στην ισορροπία είναι ανεξάρτητη της πίεσης.
- Παράδειγμα: Έστω η αντίδραση $A(g) \leftrightarrow 2B(g)$ για την οποία η σταθερά ισορροπίας είναι ίση με:

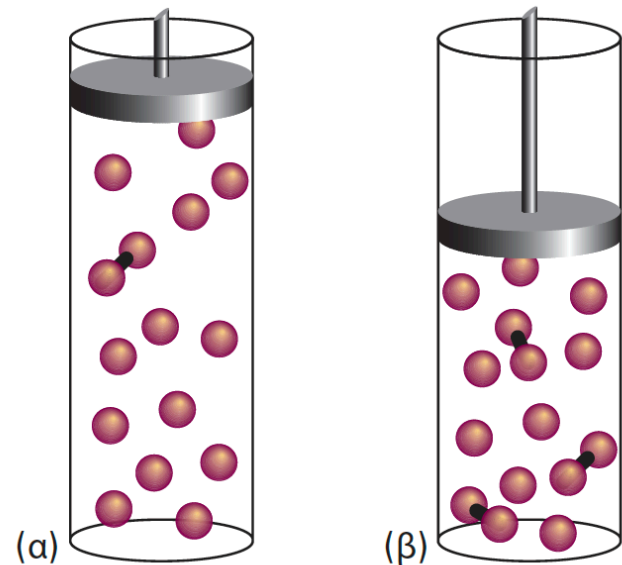
$$K = \frac{p_B^2}{p_A p^\ominus}$$

- Το δεξιό μέλος της παραπάνω εξίσωσης παραμένει σταθερό όταν τα μείγματα συμπιέζεται μόνο αν η αύξηση του p_A αναιρεί την αύξηση του τετραγώνου του p_B .

Η επίδραση της πίεσης στην ισορροπία (2/4)

- **Αρχή La Chatelier:** Όταν ένα σύστημα σε ισορροπία υπόκειται σε μία διαταραχή, αποκρίνεται με τρόπο που τείνει να ελαχιστοποιήσει το αποτέλεσμα της διαταραχής.
- Αν ένα σύστημα σε ισορροπία συμπιεστεί, τότε η αντίδραση θα προσαρμοστεί κατάλληλα έτσι ώστε να ελαχιστοποιήσει την αύξηση της πίεσης.

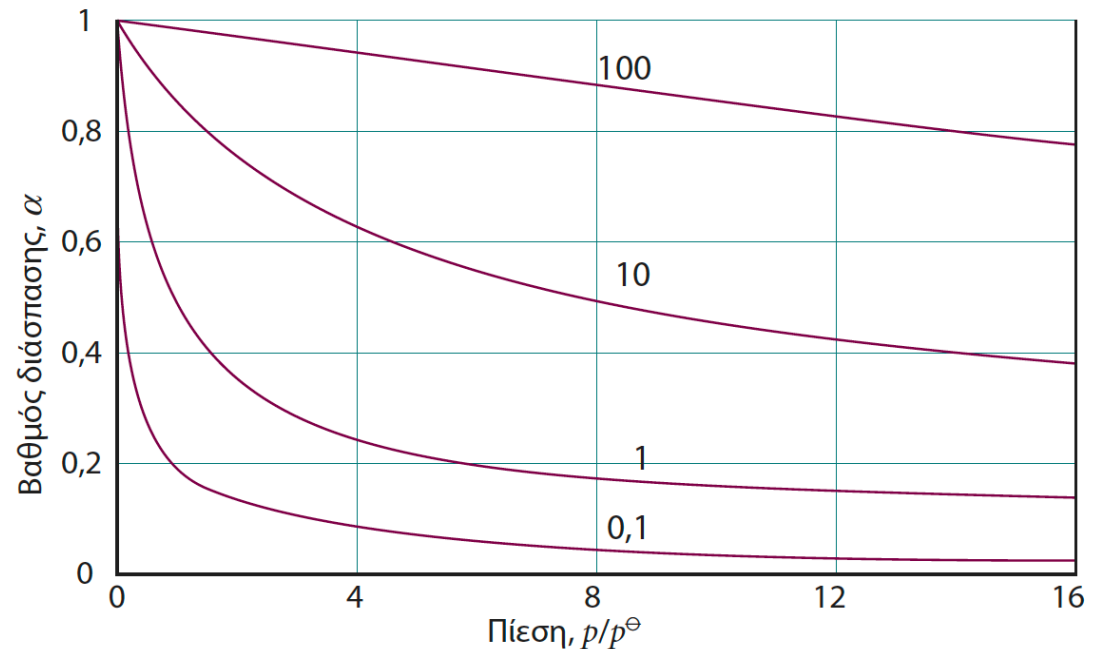
- Όταν σε μία αντίδραση σε ισορροπία αυξάνεται η πίεση (από το α στο β), η αντίδραση αποκρίνεται ελαττώνοντας τον αριθμό των μορίων στην αέρια φάση (σε αυτή την περίπτωση παράγοντας διμερή που αναπαριστώνται με τις ενωμένες σφαίρες).



Η επίδραση της πίεσης στην ισορροπία (3/4)

- Η εξάρτηση από την πίεση του βαθμού διάσπασης α , στην ισορροπία, για μία αντίδραση $A(g) \leftrightarrow 2B(g)$, για διαφορετικές τιμές της σταθεράς ισορροπίας K .
- Θεωρώντας ότι αρχικά υπάρχει μόνο A , τότε στην ισορροπία η ποσότητα του A θα είναι: $(1-\alpha)\eta$, ενώ του B θα είναι: $2\alpha\eta$, όπου α είναι ο **βαθμός διάσπασης** του A σε $2B$.

$$\alpha = \left(\frac{1}{1 + 4p/Kp^\ominus} \right)^2 \quad (\text{Βαθμός διάσπασης της αντίδρασης: } A(g) \leftrightarrow 2B(g))$$



Η τιμή $\alpha = 0$ αντιστοιχεί σε καθαρό A ενώ για $\alpha = 1$ σε καθαρό B .

Η επίδραση της πίεσης στην ισορροπία (4/4)

- **Παράδειγμα:** Προβλέψτε την επίδραση της αύξησης της πίεσης στη σύσταση της σύνθεσης αμμωνίας στην ισορροπία, $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$.

Λύση

- Ο αριθμός των μορίων αερίου ελαττώνεται από 4 σε 2.
- Η αρχή του Le Chatelier προβλέπει ότι η αύξηση της πίεσης θα ευνοήσει το προϊόν. Η σταθερά ισορροπίας είναι:

$$K = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 p^\ominus^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} = \frac{x_{\text{NH}_3}^2 p^2 p^\ominus^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3 p^4} = \frac{x_{\text{NH}_3}^2 p^\ominus^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3 p^2} = K_x \frac{p^\ominus^2}{p^2}$$

Όπου K_x είναι το τμήμα της σταθεράς ισορροπίας που περιέχει τα γραμμομοριακά κλάσματα ισορροπίας των αντιδρώντων και των προϊόντων (Προσοχή: Το K_x δεν είναι σταθερά ισορροπίας).

- Ο διπλασιασμός της πίεσης πρέπει να αυξήσει το K_x κατά έναν παράγοντα 4 για να διατηρηθεί η τιμή του K .

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην ισορροπία (1/4)

- Η εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας, K , από τη θερμοκρασία εκφράζεται από την **εξίσωση van't Hoff**. Η μαθηματική μορφή της εξίσωσης είναι:

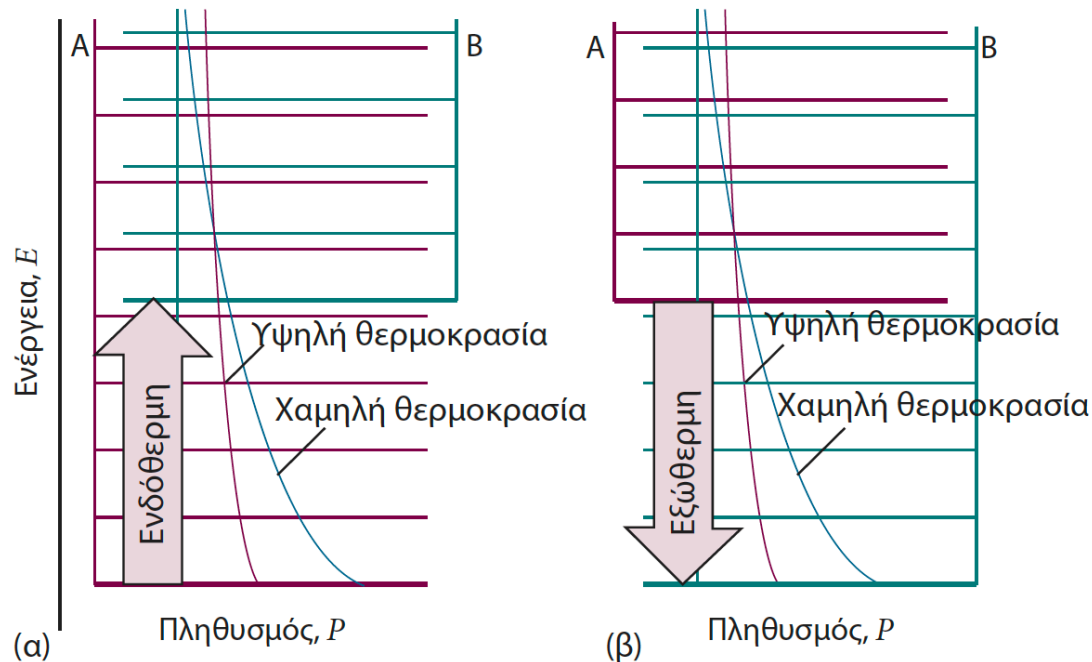
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2}$$

- Για μια αντίδραση που είναι εξώθερμη υπό πρότυπες συνθήκες ($\Delta_r H^\ominus < 0$), η εξίσωση συνεπάγεται ότι $d \ln K / dT < 0$.
- Αρνητική κλίση σημαίνει ότι το $\ln K$ ελαττώνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας. Έτσι, στην περίπτωση της εξώθερμης αντίδρασης η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αντιδρώντα.
- Το αντίθετο συμβαίνει για ενδόθερμες αντιδράσεις.
- Η τιμή της K σε διαφορετικές θερμοκρασίες δίνεται από την εξίσωση:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2} dT \rightarrow \ln K_2 - \ln K_1 = - \frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην ισορροπία (2/4)

- Η επίδραση της θερμοκρασίας σε μία χημική ισορροπία μπορεί να ερμηνευθεί με βάση τη μεταβολή της κατανομής Boltzmann με τη θερμοκρασία και την επίδραση αυτής της μεταβολής στον πληθυσμό των ουσιών.



- α) Σε μία ενδόθερμη αντίδραση, πληθυσμός του B αυξάνει εις βάρος του πληθυσμού A, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία.
- β) Σε μία εξώθερμη αντίδραση συμβαίνει το αντίθετο.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην ισορροπία (3/4)

Παράδειγμα: Τα δεδομένα στον παρακάτω πίνακα δείχνουν τη μεταβολή της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης: $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, με τη θερμοκρασία. Υπολογίστε την πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης της διάσπασης.

T/K	350	400	450	500
K	$3,98 \times 10^{-4}$	$1,41 \times 10^{-2}$	$1,86 \times 10^{-1}$	1,48

Λύση

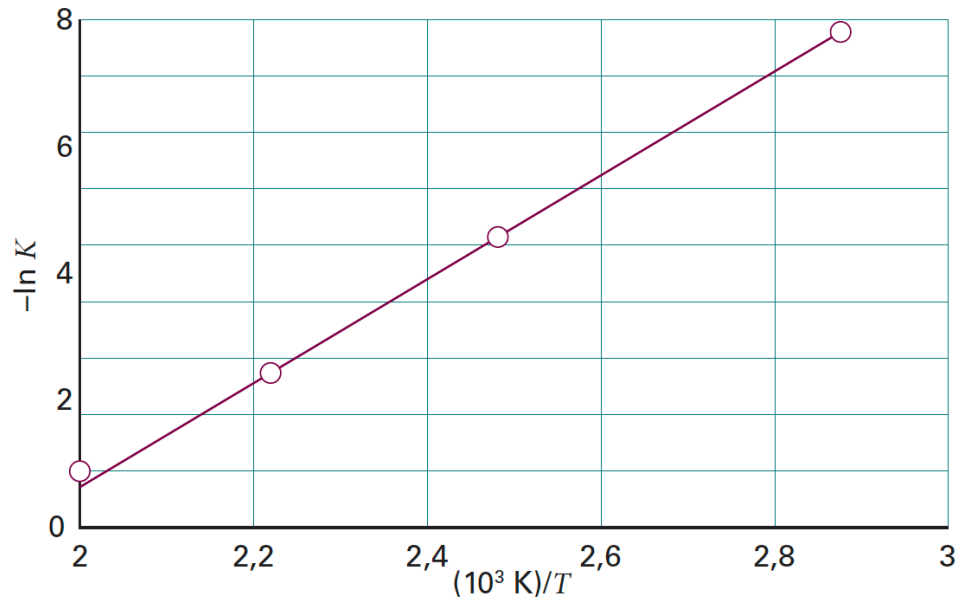
- Εφαρμόζουμε την εξίσωση van 't Hoff:
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2}$$
- Κάνοντας χρήση της σχέσης: $d(1/T)/dT = -1/T^2 \rightarrow dT = -T^2 d(1/T)$
- Προκύπτει:
$$-\frac{d \ln K}{d(1/T)} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{R}$$
- Θεωρώντας την ενθαλπία αντίδρασης ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία, η γραφική παράσταση του $\ln K$ ως προς το $1/T$ θα πρέπει να είναι ευθεία με κλίση $\Delta_r H^\ominus/R$.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην ισορροπία (4/4)

- Οπότε καταρτίζεται ο πίνακας:

T/K	350	400	450	500
$(10^3 \text{ K})/T$	2,86	2,50	2,22	2,00
$-\ln K$	7,83	4,26	1,68	-0,392

- Η κλίση της γραφικής παράστασης ισούται με $+9,6 \times 10^3$, οπότε από τη σχέση: κλίση $\times K = \Delta_r H^\ominus$, έπεται ότι:
 $\Delta_r H^\ominus = (9,6 \times 10^3 \text{ K}) R = +80 \text{ kJmol}^{-1}$
- Στην πράξη η ενθαλπία της αντίδρασης εξαρτάται από την θερμοκρασία, οπότε η γραφική παράσταση δεν αναμένεται εντελώς γραμμική.



- Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της K παρέχει μία μη θερμιδομετρική μέθοδο προσδιορισμού του $\Delta_r H^\ominus$