



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

School of Chemical and Environmental Engineering

Χημικές διεργασίες στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων

Διάλεξη 2



Επικ. Καθηγητής Αλέξανδρος Στεφανάκης

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης

Κτήριο Κ3, Γραφείο Α23, Τηλ: 2821006121, astefanakis@tuc.gr

Βασικό ερώτημα: είναι δυνατή η αντίδραση (αλλιώς δεν έχει νόημα η συζήτηση περί χημικής κινητικής)

Απάντηση: με την θερμοδυναμική



λαμβάνει χώρα σε σταθερή θερμοκρασία

Όταν τα στοιχεία έρχονται σε κατάσταση χημικής ισορροπίας, και λαμβάνοντας υπόψη το νόμο δράσεως των μαζών, οι συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων παραμένουν σταθερές με το χρόνο.

Δηλ ο ρυθμός αντίδρασης των αντιδρώντων για το σχηματισμό προϊόντων ισούται με τον ρυθμό αντίδρασης των προϊόντων για τον επανασχηματισμό των αντιδρώντων



Αρχή του Le Chatelier

Μετακίνηση της ισορροπίας ώστε να αντισταθμίζει μια μεταβολή στη συγκέντρωση



λαμβάνει χώρα σε σταθερή θερμοκρασία

Η αριθμητική τιμή της αναλογίας των προϊόντων προς τα αντιδρώντα λέγεται **σταθερά ισορροπίας** (equilibrium constant) K και γράφεται:

$$\frac{[\Gamma]^\gamma [\Delta]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} = K \quad \text{εξαρτάται από τη θερμοκρασία}$$

$[]$: σημαίνει μοριακή συγκέντρωση (π.χ. mol/l), όμως είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν και άλλα είδη συγκεντρώσεων

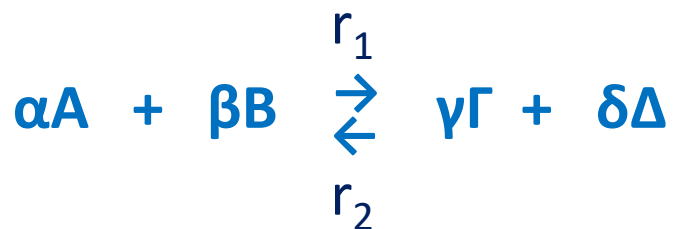
Η προσέγγιση της Χ.Ι. είναι δυνατή και από τα δύο μέρη μιας αμφίδρομης αντίδρασης. Στην κατάσταση Χ.Ι. η αντίδραση δεν σταματά, αλλά λαμβάνει χώρα με τέτοιες ταχύτητες ώστε να μην αίρεται η ισχύς της εξίσωσης

Δηλ το σύστημα παραμένει **δυναμικό** και όχι στατικό

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

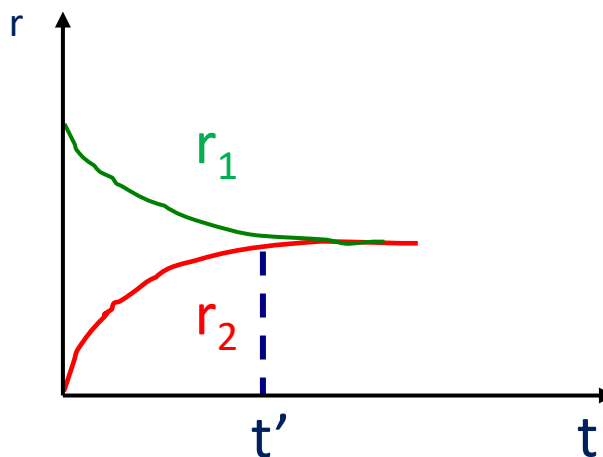
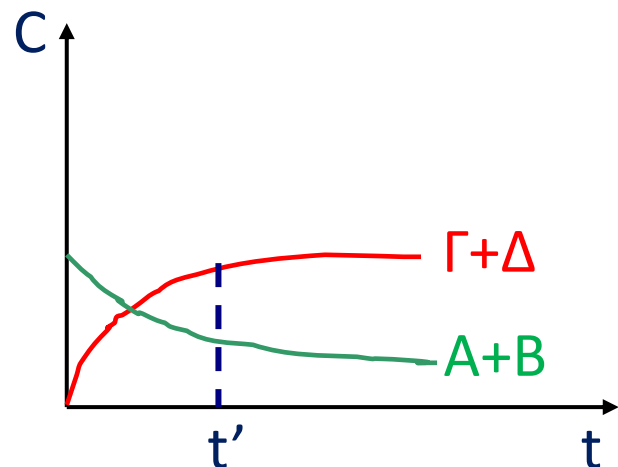
k_1 : σταθερά ταχύτητας από αριστερά προς τα δεξιά
 k_2 : σταθερά ταχύτητας από δεξιά προς τα αριστερά

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ



r_1 : αριστερά $\rightarrow$ δεξιά

r_2 : δεξιά $\rightarrow$ αριστερά



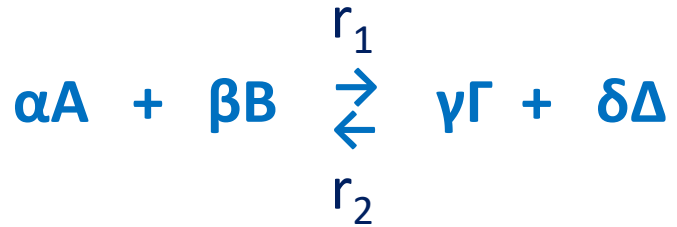
Στον χρόνο t' : $r_1 = r_2$

Οι C_A & C_B μειώνονται μέχρι t'

Οι C_Γ & C_Δ αυξάνονται μέχρι t'

r_1 : στην αρχή υψηλή $\rightarrow$ μειώνεται

r_2 : στην αρχή μηδενική $\rightarrow$ αυξάνεται



Στον χρόνο t' : $r_1 = r_2$ άρα

$$K = \frac{k_1}{k_2} \frac{[\Gamma]^\gamma [\Delta]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} = K$$

$$K_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^\beta = K_2 \cdot C_\Gamma^\gamma \cdot C_\Delta^\delta \rightarrow \frac{K_1}{K_2} = \frac{C_\Gamma^\gamma \cdot C_\Delta^\delta}{C_A^a \cdot C_B^\beta} = K$$

από αριστερά $\longrightarrow$ δεξιά

K_c	Σταθερά ισορροπίας συναρτήσει των γραμμομοριακών συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και των προϊόντων στη κατάσταση ισορροπίας
K_p	Σταθερά ισορροπίας συναρτήσει των μερικών πιέσεων των αντιδρώντων και των προϊόντων στη κατάσταση ισορροπίας
K_x	Σταθερά ισορροπίας συναρτήσει των γραμμομοριακών κλασμάτων των αντιδρώντων και των προϊόντων στη κατάσταση ισορροπίας.

Η τιμή της σταθεράς ισορροπίας εξαρτάται από τον τρόπο που θα διατυπωθεί η χημική αντίδραση π.χ.



αριστερά $\rightarrow$ δεξιά

$$K_{C1} = \frac{C_{\text{NO}}^4 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^6}{C_{\text{NH}_3}^4 \cdot C_{\text{O}_2}^5}$$

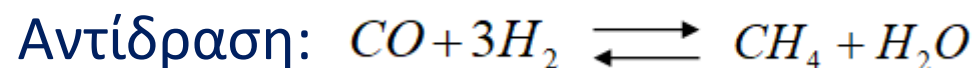
δεξιά $\rightarrow$ αριστερά

$$K_{C2} = \frac{C_{\text{NH}_3}^4 \cdot C_{\text{O}_2}^5}{C_{\text{NO}}^4 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^6} = \frac{1}{K_{C1}} \quad \rightarrow \quad K_{C1} \cdot K_{C2} = 1$$

Άσκηση

Να προσδιορισθεί η σταθερά ισορροπίας της καταλυτικής μεθανοποίησης του CO, από συγκεντρώσεις αντιδρώντων & προϊόντων δύο πειραμάτων. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στους 1200°K και σε δοχείο 10 L

Σύσταση ισορροπίας	Πείραμα I	Πείραμα II
CO	0,613 mol	1,522 mol
H ₂	1,839 mol	1,566 mol
CH ₄	0,387 mol	0,478 mol
H ₂ O	0,387 mol	0,478 mol



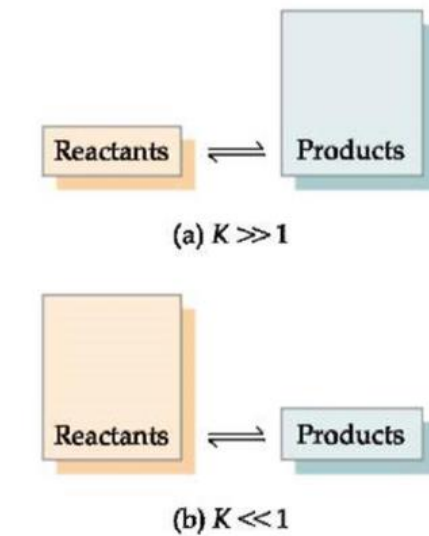
Οι συγκεντρώσεις ανάγονται στο L $C_{CO} = \frac{0,613 \text{ mol}}{10 \text{ l}} = 0,0613 \text{ mol/l}$ κλπ

$$K_{C_1} = \frac{C_{CH_4} \cdot C_{H_2O}}{C_{CO} \cdot C_{H_2}^3} = \frac{0,0387 \cdot 0,0387}{0,0613 \cdot 0,1839} = 3,93 \quad K_{C_2} = \frac{0,0478 \cdot 0,0478}{0,1522 \cdot 0,1566} = 3,91$$

λαμβάνοντας υπόψη την ακρίβεια των δεδομένων σε διαφορετικά αρχικά μίγματα αντιδρώντων αερίων τους 1200°K, οι σταθερές ισορροπίας K_{C_1} και K_{C_2} θεωρούνται ίδιες (ίσες)

Ποιοτική ερμηνεία ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

$K_c > 10^3$	η ισορροπία βρίσκεται στην πλευρά των προϊόντων
$K_c < 10^{-3}$	η ισορροπία βρίσκεται στην πλευρά των αντιδρώντων
$10^{-3} < K_c < 10^3$	οι C αντιδρώντων και προϊόντων κυμαίνονται περίπου στα ίδια επίπεδα



πχ $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ στους 25°C , $K_c = 4,1 \cdot 10^8$

έστω ότι το μίγμα ισορροπίας είναι $0,01\text{M}$ σε N_2 και $0,01\text{M}$ σε H_2 οπότε:

$$C_{\text{NH}_3}^2 = K_c \cdot C_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{H}_2}^3 \quad \text{ή} \quad C_{\text{NH}_3} = 2M \quad \text{Δηλ. κατά 200 φορές μεγαλύτερη από την } C_{\text{N}_2}$$

πχ καύση μεθανίου $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

$K_c = 10^{140}$ στους 25°C , δηλ. το μίγμα ισορροπίας αποτελείται σχεδόν εξ' ολοκλήρου από CO_2 και H_2O

Ποιοτική ερμηνεία ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ



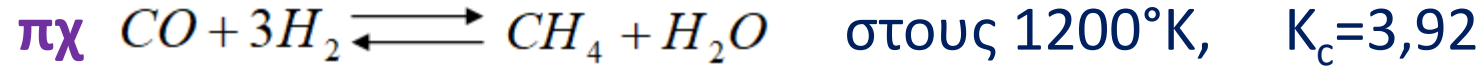
αν $C_{N_2} = C_{O_2} = 1,0M$ υπολογίζεται η $C_{NO} = 6,8 \times 10^{-16}$

Η C του προϊόντος δεν είναι ανιχνεύσιμη, η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε πολύ περιορισμένη κλίμακα.

Η σταθερά ισορροπίας αυτής της αντίδρασης σε $T \sim 2000^\circ\text{C}$ γίνεται αρκετά μεγάλη με αποτέλεσμα να δημιουργούνται μεγάλες ποσότητες NO.

Γι' αυτό ο αέρας (N_2/O_2) στις φωτιές ή στις μηχανές εσωτερικής καύσης αποτελεί πηγή του ρύπου NO.

Ποιοτική ερμηνεία ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ



Αν οι αρχικές $C_{CO} = 1$ M και $C_{H_2} = 3$ M στην κατάσταση ισορροπίας είναι:

$$C_{CO} = 0,613 \quad C_{H_2} = 1,389 \quad C_{CH_4} = C_{H_2O} = 0,387 M$$

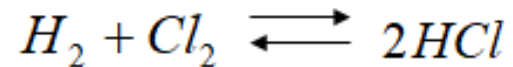
δηλ. δεν υπερισχύουν σημαντικά ούτε τα αντιδρώντα, αλλά ούτε και τα προϊόντα.

Άσκηση

Να υπολογισθεί η συγκέντρωση του HCl αν στην κατάσταση ισορροπίας

$$C_{H_2} = C_{Cl_2} = 1 \cdot 10^{-16} \text{ mol/l} \quad (K_C = 4 \cdot 10^{31})$$

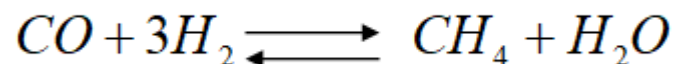
αντίδραση



$$K_C = \frac{C_{HCl}^2}{C_{H_2} \cdot C_{Cl_2}} \Rightarrow C_{HCl} = \sqrt{4 \cdot 10^{31} \cdot (1 \cdot 10^{-16})^2} = 0,632 \text{ mol/l}$$

Πρόβλεψη της κατεύθυνσης μιας αντίδρασης

Έστω ένα αέριο μίγμα μιας βιομηχανικής μονάδας ότι έχει στους 1200°K, 0,02M CO, 0,02M H₂, 0,001M CH₄, αν το μίγμα διαβιβασθεί πάνω από ένα καταλύτη τι θα συμβεί;



Για να απαντήσουμε αν η αντίδραση πάει προς τα δεξιά ή αριστερά, υπολογίζουμε το **πηλίκο της αντίδρασης** και συγκρίνουμε με την K_c

Πηλίκο της αντίδρασης Q_c: έχει την ίδια μορφή με την έκφραση της σταθεράς ισορροπίας, μόνο που οι συγκεντρώσεις των ουσιών δεν είναι κατ' ανάγκη οι συγκεντρώσεις της ισορροπίας. Συνήθως είναι οι συγκεντρώσεις στην αρχή μιας αντίδρασης.

Πρόβλεψη της κατεύθυνσης μιας αντίδρασης

$Q_c < K_c$	η αντίδραση πάει προς τα δεξιά
$Q_c > K_c$	η αντίδραση πάει προς τα αριστερά
$Q_c = K_c$	η αντίδραση βρίσκεται σε ισορροπία

Στο παράδειγμά μας

$$Q_c = \frac{(0,001)^2}{0,02 \times (0,02)^3} = 6,25 \quad Q_c > K_c \quad K_c = 3,92$$

Για να οδηγηθεί το αέριο μίγμα στη κατάσταση ισορροπίας θα πρέπει να μειωθεί η τιμή Q_c .

Αυτό θα συμβεί αν οι συγκεντρώσεις των προϊόντων μειωθούν και αντίστοιχα αυξηθούν οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων.

Άσκηση

Σε χημικό αντιδραστήρα 50 L περιέχεται αέριο μίγμα από 1 mol N_2 , 3 mol H_2 και 0,5 mol NH_3 . Αν το μίγμα βρεθεί σε ισορροπία στους $400^\circ C$ τι θα συμβεί;
($K_c=0,5$ στους $400^\circ C$)

$$Q_c = \frac{C_{NH_3}^2}{C_{N_2} \cdot C_{H_2}^3} = \frac{(0,01)^2}{0,02 \cdot (0,06)^3} = 23,1$$

άρα $Q_c > K_c$

η αντίδραση θα πάει προς τα αριστερά διότι θα διασπασθεί η αμμωνία στην κατάσταση ισορροπίας.

Η γνώση της Χ.Ι. είναι **βασική** για την Υδατική Χημεία και τις Χημικές Διεργασίες γενικά. Μας επιτρέπει να προσδιορίσουμε με απλούς υπολογισμούς εάν διάφορες χημικές αντιδράσεις θα λάβουν χώρα κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες.

Η πληροφορία αυτή είναι πολύ σημαντική για τον Χημικό, τον Χημικό Μηχανικό και/ή τον Μηχανικό Περιβάλλοντος.

Π.χ. Αν γνωρίζουμε την παρουσία ορισμένων ουσιών ή ιόντων στο περιβάλλον, θα πρέπει να είμαστε σε θέση να υποθέσουμε τι μπορεί να συμβεί, ποιες αντιδράσεις είναι δυνατές και ποιες όχι. Άρα τα μέτρα που θα λάβουμε, θα πρέπει να είναι ανάλογα με τις αναμενόμενες αντιδράσεις.

Η απάντηση μπορεί να δοθεί είτε από πειραματικά δεδομένα, είτε από υπολογισμούς βάση θερμοδυναμικών χαρακτηριστικών-δεδομένων

Π.χ. Fe^{3+} ή Fe^{2+} στη λίμνη;	$FePO_4 \downarrow$	ενώ	$Fe_3(PO_4)_2$	ευδιάλυτο
	$Fe(OH)_3$		$Fe(OH)_2$	

Οι τρόποι μεταβολής της σύστασης ενός μίγματος αντιδρώντων και προϊόντων μιας χημικής ισορροπίας είναι:

- ❑ μεταβολή των συγκεντρώσεων (αύξηση των αντιδρώντων ή μείωση των προϊόντων)
- ❑ μεταβολή των μερικών πιέσεων (μεταβάλλοντας την πίεση ή τον όγκο)
- ❑ μεταβολή της θερμοκρασίας

Η συμπεριφορά ενός μίγματος μπορεί να προβλεφθεί με βάση την αρχή του Le Chatelier

Όταν ένα σύστημα σε χημική ισορροπία διαταράσσεται λόγω μεταβολής της C , P , T , η ισορροπία του συστήματος μετατοπίζεται προς εκείνη την κατεύθυνση κατά την οποία εξουδετερώνεται η μεταβολή αυτή.

Reminder: ένας καταλύτης δεν μεταβάλλει την θέση ισορροπίας, επηρεάζει όμως την ταχύτητα της αντίδρασης

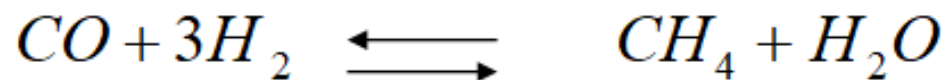
Συνήθως ενδιαφερόμαστε για την αύξηση της απόδοσης μιας αντίδρασης δηλ. την αύξηση ενός προϊόντος, απομακρύνοντας κάποιο προϊόν ή προσθέτοντας κάποιο φθηνό ή άφθονο αντιδρόν υλικό



Στόχος είναι η αξιοποίηση όσο το δυνατόν περισσότερου H_2 και η σύνθεση NH_3

→ επιτυγχάνεται αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση του N_2 (φθηνό και άφθονο).

Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier: το μίγμα αντιδρά, η ισορροπία διαταράσσεται και η αντίδραση οδεύει προς την κατεύθυνσης η οποία καταναλίσκει ένα μέρος του προστιθέμενου N_2 .



Αν απομακρυνθεί ένα από τα προϊόντα

→ η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά π.χ. απομακρύνεται ο υδρατμός με ψύξη και στη συνέχεια το μίγμα επαναθερμαίνεται, τότε δημιουργούνται νέες ποσότητες CH_4 και H_2O σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier.

$$Q_c = \frac{C_{CH_4} \cdot C_{H_2O}}{C_{CO} \cdot C_{H_2}^3}$$

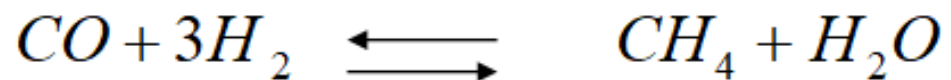
στη κατάσταση ισορροπίας $Q_c = K_c$
αν απομακρυνθεί το H_2O τότε $Q_c < K_c$ άρα η αντίδραση οδεύει προς τα δεξιά.

Για την καταλυτική μεθανοποίηση
του CO οι βέλτιστες συνθήκες είναι:

α) παρουσία καταλύτη (Ni)

β) T: 230 – 450°C

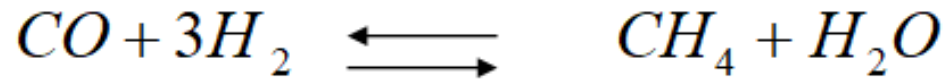
γ) P: 1-100 atm



Παρατήρηση: από 4 mol αντιδρώντων σχηματίζονται 2 mol προϊόντων → Μείωση της πίεσης με την πρόοδο της αντίδρασης μέχρι την ισορροπία.

Αν π.χ. μειωθεί ο όγκος κατά το $\frac{1}{2}$ τότε η P θα διπλασιασθεί ($PV=RT$). Επειδή με τη μεταβολή αυτή, οι μερικές πιέσεις και επομένως οι συγκεντρώσεις αλλάζουν, αναμένεται και μεταβολή της ισορροπίας.

Η κατεύθυνση της αντίδρασης θα οδηγηθεί προς τα δεξιά γιατί στην πλευρά αυτή παρατηρείται μείωση της P, επομένως μια αύξηση της πίεσης θα εξουδετερωθεί με τον σχηματισμό επιπλέον mol προϊόντων .

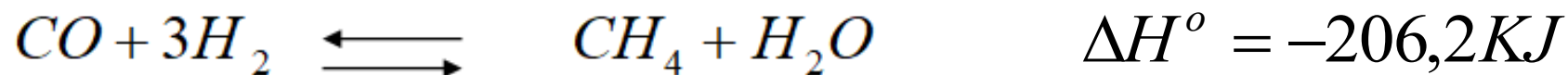


$$Q_c = \frac{C_{CH_4} \cdot C_{H_2O}}{C_{CO} \cdot C_{H_2}^3} = K_c (\text{ισορροπία})$$

μετά τη μεταβολή P και V , απ' όπου προκύπτει διπλασιασμός των συγκεντρώσεων, έχουμε:

$$Q_c = \frac{2C_{CH_4} \cdot 2C_{H_2O}}{2C_{CO} \cdot (2C_{H_2})^3} = \frac{K_c}{4}$$

$Q_c < K_c$ άρα μετατόπιση προς τα δεξιά

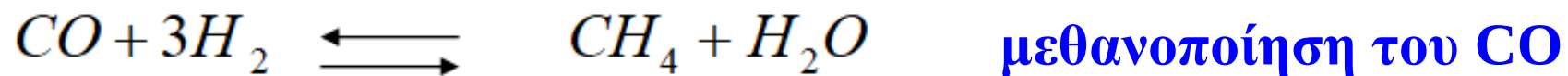


Πειραματικά έχει βρεθεί

T(°K)	K _c
298	$4,9 \cdot 10^{27}$
800	$1,38 \cdot 10^5$
1.000	$2,54 \cdot 10^2$
1.200	3,92

Η αντίδραση είναι **εξώθερμη**. Σύμφωνα με την αρχή L-Ch όταν η T αυξάνεται, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα **αριστερά** (αντιδρώντα), γιατί ευνοείται η απορρόφηση της θερμότητας & επομένως εξισορροπείται η αύξηση της T.

Από τον πίνακα προκύπτει ότι σε T περιβάλλοντος, το μίγμα αποτελείται κυρίως από CH₄ & H₂O.



Η αντίδραση είναι εξώθερμη δηλ. χαμηλές T ευνοούν υψηλές αποδόσεις CH_4 , που προκύπτει και από την υψηλή τιμή της K_c .

Οι ταχύτητες όμως μεταξύ αερίων σε χαμηλές T είναι αρκετά μικρές .

Η αντίδραση μεθανοποίησης δίδει ικανοποιητικές αποδόσεις σε $T=230-450^\circ C$ παρουσία καταλυτών (Ni).

Στις θερμοκρασίες αυτές η ταχύτητα είναι μεγάλη και η K_c δεν είναι υπερβολικά μικρή.

Κατά την αντίδραση αυτή έχουμε ακόμη μείωση του όγκου (από 4 σε 2 mol).

Επομένως η απόδοση αυξάνεται όταν αυξάνεται και η πίεση στο χημικό αντιδραστήρα.

Όταν τα αντιδρώντα και προϊόντα βρίσκονται σε αέρια κατάσταση, η σταθερά ισορροπίας δίδεται συναρτήσει των μερικών πιέσεων (K_p). Η Μερική πίεση ενός αερίου είναι ανάλογη προς την συγκέντρωσή του.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \quad \text{γραμμομοριακή συγκέντρωση}$$

$$\left. \begin{array}{l} P_1 \cdot V = n_1 \cdot R \cdot T \\ P_{ol} \cdot V = n_{ol} \cdot R \cdot T \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{n_1}{n_{ol}} = X_1 = \frac{P_1}{P} \dot{=} \frac{V_1}{V}$$

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$
$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

π.χ. K_p για την μεθανοποίηση του CO

$$K_p = \frac{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}$$

Γενικά $K_p \neq K_c$

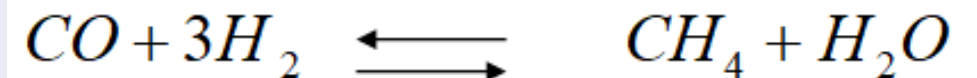
Από τον νόμο των ιδανικών αερίων προκύπτει ότι $K_p = K_c (R \cdot T)^{\Delta n}$

Δn : η διαφορά των αθροισμάτων των συντελεστών των αερίων προϊόντων και των συντελεστών των αερίων αντιδρώντων π.χ. για την μεθανοποίηση του CO

$$\Delta n = (1 + 1) - (1 + 3) = -2$$

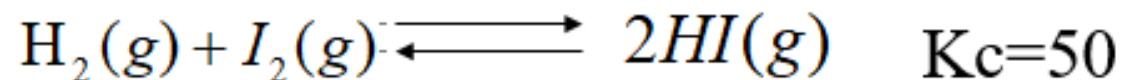
Αν K_c μεθανοποίησης στους 1200°K είναι 3,92

$$K_p = 3,92(0,0821 \cdot 1200)^{-2} = 4,04 \cdot 10^{-4}$$



Άσκηση

Σε εκκενωμένο θάλαμο 10 L και θερμοκρασία 448°C αντιδρούν 0,500 mol H_2 και 0,500 mol I_2 .



(α) Ποια η τιμή της K_p ;

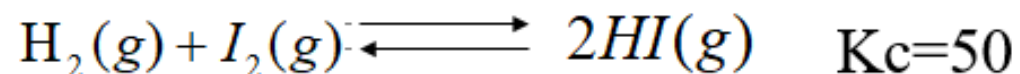
(β) Ποια η ολική πίεση στο θάλαμο

(γ) Πόσα mol ιωδίου παραμένουν χωρίς να έχουν αντιδράσει στη κατάσταση ισορροπίας;

(δ) Ποια η μερική πίεση καθενός συστατικού στο μίγμα ισορροπίας;

Άσκηση

Σε εκκενωμένο θάλαμο 10 L και θερμοκρασία 448°C αντιδρούν 0,5 mol H₂ και 0,5 mol I₂.



(α) $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$ $\Delta n = 0$ επειδή και τα δύο είναι στην αέρια φάση, άρα

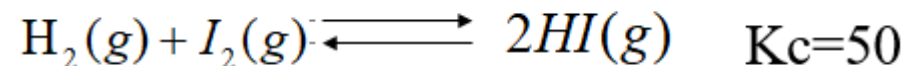
$$K_p = K_c = 50$$

(β) $P_{ολ} \cdot V = n_{ολ} \cdot R \cdot T$ όπως προκύπτει από την στοιχειομετρία της αντίδρασης, ο συνολικός αριθμός των mol είναι σταθερός.

$$n_{ολ} = 0,5 + 0,5 = 1 \quad P_{ολ} = \frac{n_{ολ}}{V} \cdot R \cdot T = \frac{1,0 \cdot 0,082 \cdot 721}{10} = 5,9 atm$$

Άσκηση

Σε εκκενωμένο θάλαμο 10 L και θερμοκρασία 448°C αντιδρούν 0,5 mol H_2 και 0,5 mol I_2 .



(Υ) Πόσα mol ιωδίου παραμένουν χωρίς να έχουν αντιδράσει στη κατάσταση ισορροπίας;

Αν x mol H_2 και I_2 αντέδρασαν δίνουν $2x$ mol HI, στην κατάσταση ισορροπίας θα είναι:

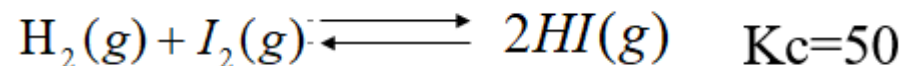
$$K_c = \frac{C_{HI}^2}{C_{J_2} \cdot C_{H_2}} = \frac{(2x)^2}{(0,5 - x)^2} = 50$$

άρα δεν έχουν αντιδράσει $0,5 - 0,39 = 0,11$ mol I_2

$$\frac{2x}{0,5 - x} = \sqrt{50} = 7,1 \Rightarrow x = 0,390$$

Άσκηση

Σε εκκενωμένο θάλαμο 10 L και θερμοκρασία 448°C αντιδρούν 0,500 mol H₂ και 0,500 mol I₂.



Ποια η μερική πίεση καθενός συστατικού στο μίγμα ισορροπίας;

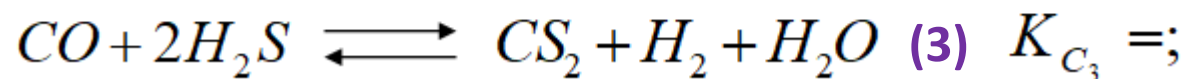
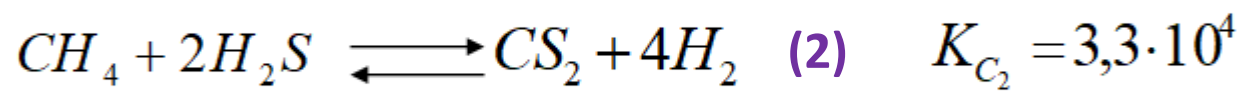
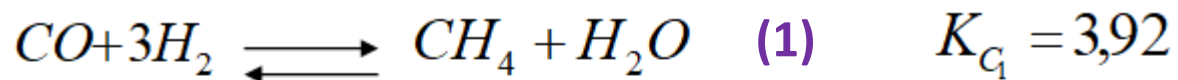
(δ) $P_i = x_i \cdot P_{ολ}$ x_i =γραμμομοριακό κλάσμα

$$P_{J_2} = \frac{n_{J_2}}{n_{ολ}} \cdot P_{ολ} = \frac{0,11}{1} \cdot 5,9 = 0,65 atm$$

$$P_{H_2} = P_{J_2} = 0,65$$

$$P_{HI} = P_{ολ} - P_{J_2} - P_{H_2} = 4,6 atm$$

Σταθερά ισορροπίας για το άθροισμα αντιδράσεων



$$K_{C_1} = \frac{C_{CH_4} \cdot C_{H_2O}}{C_{CO} \cdot C_{H_2}^3}$$

$$K_{C_2} = \frac{C_{CS_2} \cdot C_{H_2}^4}{C_{CH_4} \cdot C_{H_2S}^2}$$

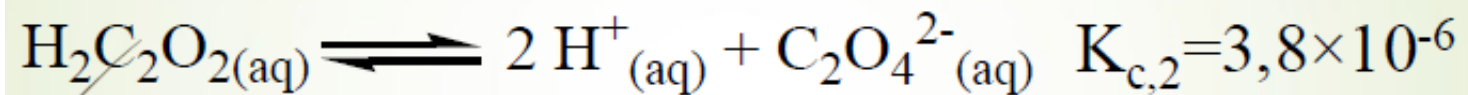
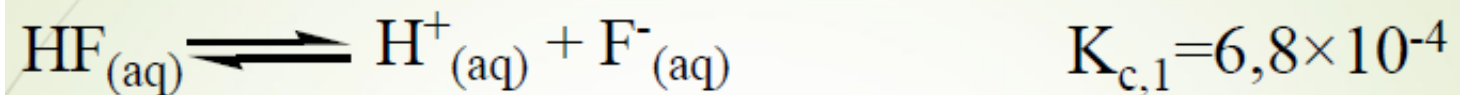
$$K_{C_1} \cdot K_{C_2} = \frac{C_{CS_2} \cdot C_{H_2} \cdot C_{H_2O}}{C_{CO} \cdot C_{H_2S}^2} = K_{C_3} \quad K_{C_3} = 3,92 \cdot 3,3 \cdot 10^4 = 1,3 \cdot 10^5$$

$$K_{C_3} = \frac{C_{CS_2} \cdot C_{H_2} \cdot C_{H_2O}}{C_{CO} \cdot C_{H_2S}^2}$$

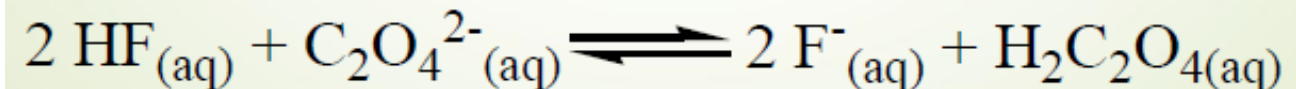
Αν μια χημική αντίδραση προκύπτει ως άθροισμα άλλων χημ. αντιδράσεων, η σταθερά ισορροπίας της ισούται με το γινόμενο των σταθερών ισορροπίας των επιμέρους αντιδράσεων.

Άσκηση

Δίνονται οι παρακάτω χημικές εξισώσεις:



Να υπολογιστεί η σταθερά χημικής ισορροπίας K_{c} της παρακάτω αντίδρασης:



Κριτήριο για Χ.Ι. σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία είναι:

Η ολική ελεύθερη ενέργεια του συστήματος (G_T) είναι ελάχιστη και ίση με το άθροισμα των ελεύθερων ενεργειών κάθε συστατικού στο σύστημα της αντίδρασης.

Αυθόρμητη αντίδραση (χωρίς εξωτερική βοήθεια): μόνο όταν η G_T ελαττώνεται

$$\Delta G = \left(\sum_i n_i G_i \right)_{\pi\rho} - \left(\sum_j n_j G_j \right)_{\alpha\nu\tau}$$

$n_{i,j}$: στοιχειομετρικός συντελεστής προϊόντος i / αντιδρώντος j
 $G_{i,j}$: ελεύθερη ενέργεια συστατικού

- | | |
|----------------|--|
| $\Delta G < 0$ | G ελαττώνεται με την πορεία της αντίδρασης, η αντίδραση όπως είναι γραμμένη λαμβάνει χώρα αυθόρμητα |
| $\Delta G > 0$ | η αντίδραση όπως είναι γραμμένη δεν λαμβάνει χώρα αυθόρμητα . Είναι όμως αυθόρμητη η αντίδραση προς την αντίθετη πλευρά |
| $\Delta G = 0$ | η αντίδραση είναι σε ισορροπία και δεν λαμβάνει χώρα αυθόρμητα σε καμία κατεύθυνση |



τότε το ΔG είναι $\Delta G = \Delta G^o + RT \frac{\{\Gamma\}^\gamma \{\Delta\}^\delta}{\{A\}^\alpha \{B\}^\beta}$ τα $\{ \}$ συμβολίζουν την **ενεργότητα** ή ενεργό συγκέντρωση του συστατικού

Καθώς τα διαλύματα διαφόρων ουσιών/ιόντων γίνονται πιο πυκνά, οι εξισώσεις ισορροπίας εμφανίζουν **αποκλίσεις** όταν χρησιμοποιούνται οι μοριακές συγκεντρώσεις.

Οι «πραγματικές» τιμές των συγκεντρώσεων δεν μπορούν να δώσουν τα σωστά αποτελέσματα, γιατί σε πυκνά διαλύματα οι ελκτικές ή/και απωστικές δυνάμεις των μορίων επηρεάζουν σε κάποιο βαθμό τις χημικές αντιδράσεις. Επομένως, στην εξίσωση ισορροπίας μιλάμε για ενεργότητες ή δραστικές συγκεντρώσεις.

(1) Για ιόντα και μόρια σε διάλυμα

$$\{i\} = \gamma_i [i]$$

$\{i\}$ = ενεργότητα του i (mol/L)

γ_i = συντελεστής ενεργότητας του i

$[i]$ = μοριακή συγκέντρωση του i (mol/L)

για αραιά διαλύματα: $\gamma_i \rightarrow 1$ και $\{i\} \rightarrow [i]$

(2) Για τον διαλύτη στο διάλυμα

$$\{i\} = \gamma_i X_i$$

X_i = μοριακό κλάσμα του διαλύτη

Γενικά, όταν το διάλυμα γίνεται αραιότερο (δηλ περισσότερος διαλύτης: $\gamma_i \rightarrow 1$ και $\{i\} \rightarrow [i]$)



τότε το ΔG είναι $\Delta G = \Delta G^o + RT \frac{\{\Gamma\}^\gamma \{\Delta\}^\delta}{\{A\}^\alpha \{B\}^\beta}$ τα $\{ \}$ συμβολίζουν την **ενεργότητα** ή ενεργό συγκέντρωση του συστατικού

(3) Για καθαρά στερεά ή υγρά σε ισορροπία με διάλυμα $\{i\} = 1$

(4) Για αέρια σε ισορροπία με διάλυμα $\{i\} = \gamma_i P_i$ P_i = μερική πίεση του αερίου (atm)

καθώς η ολική πίεση μειώνεται, $\gamma_i \rightarrow 1$ και $\{i\} \rightarrow P_i$

Για αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ατμοσφαιρική πίεση, η ενεργότητα ενός αερίου μπορεί να προσεγγιστεί με τη μερική του πίεση

(5) Για μίγματα υγρών $\{i\} = X_i$ X_i = μοριακό κλάσμα του υγρού στο μίγμα



ενεργότητα

Η χρήση μοριακών συγκεντρώσεων (δηλαδή Molarity) αντί των ενεργοτήτων μπορεί να γίνει:

- σε σχετικά αραιά διαλύματα $< 10^{-3} \text{ M}$ (δεν υπάρχουν μεγάλες αποκλίσεις)
- όταν δεν απαιτείται μεγάλη ακρίβεια

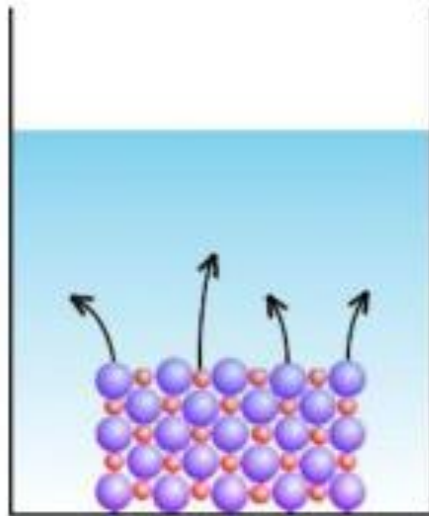
Τρόποι έκφρασης συγκέντρωσης (ενεργότητας)

- Για ιόντα ή μόρια σε αραιά διαλύματα: mol/L
- Για τον διαλύτη (π.χ. σε νερό) σε αραιά διαλύματα $= 1$ (ουσιαστικά δε λαμβάνουμε υπόψη το νερό)
- Για καθαρά υγρά ή στερεά σε ισορροπία με το διάλυμα $= 1$.

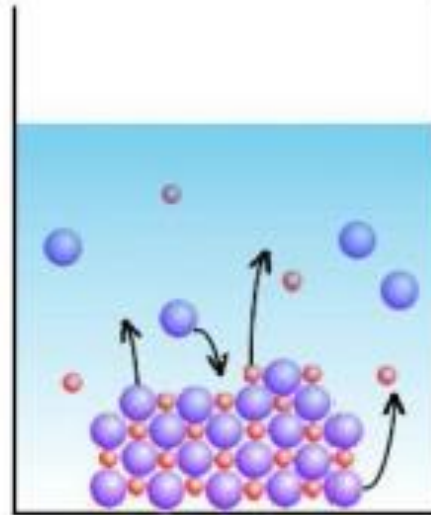
Διαλυτότητα

ποσότητα ουσίας που μπορεί να διαλυθεί για να σχηματιστεί κορεσμένο διάλυμα.

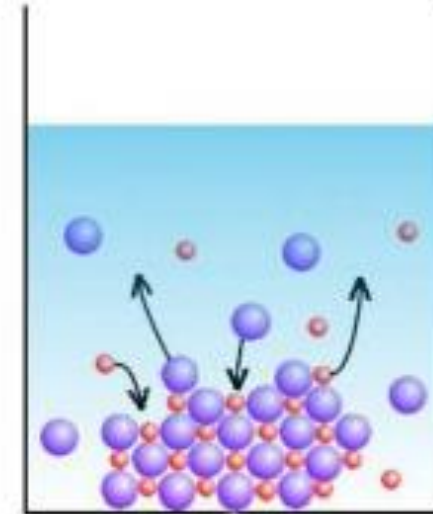
Ισορροπία μεταξύ μίας μερικώς διαλυτής ένωσης και του διαλύματός της:



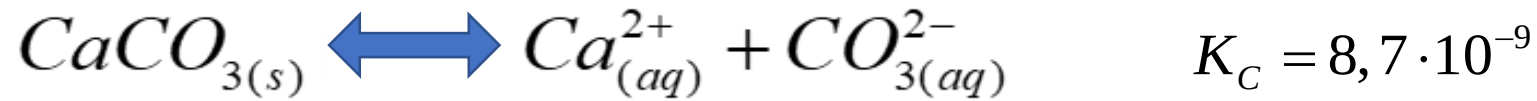
Salt is initially put into the water and begins dissolving.



Salt continues to dissolve; however, dissolved ions will also precipitate. Because the salt dissolves faster than its ions precipitate, the net movement is towards dissolution.

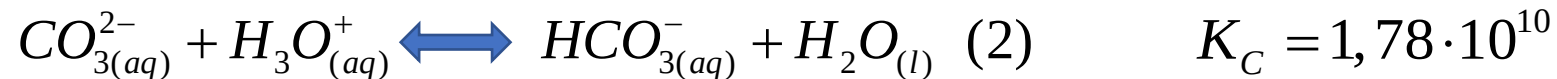


Eventually, the rate of dissolution will equal the rate of precipitation. The solution will be in equilibrium, but the ions will continue to dissolve and precipitate.

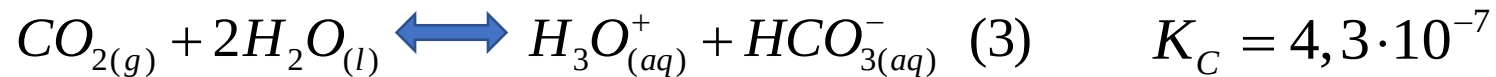


Η διαλυτότητα του άλατος επηρεάζεται από κάθε παράγοντα που μετατοπίζει την χημική ισορροπία προς τα δεξιά.

CO_3^{2-} είναι βάσεις και δεσμεύουν πρωτόνια:



Τα φυσικά νερά, που διαπερνούν τα ασβεστολιθικά πετρώματα είναι όξινα, π.χ. βροχή (pH=5,7)



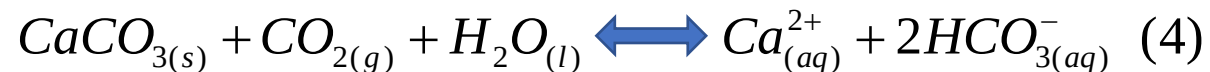
Επίσης όξινα συστατικά προέρχονται και από την αποδόμηση οργανικού υλικού στο έδαφος. Τα όξινα λοιπόν υπόγεια νερά αντιδρούν με τα ανθρακικά της 1ης αντίδρασης και τα απομακρύνουν.

Επομένως παρατηρείται μια σταδιακή και συνεχής διάλυση (διάβρωση) του CaCO_3 .

Αποτέλεσμα είναι η εμφάνιση οπών στο ασβεστολιθικό πέτρωμα και στο βάθος του γεωλογικού χρόνου δημιουργία σπηλαίων.

Με τη δημιουργία των σπηλαίων εμφανίζονται οι σταλακτίτες και οι σταλαγμίτες.

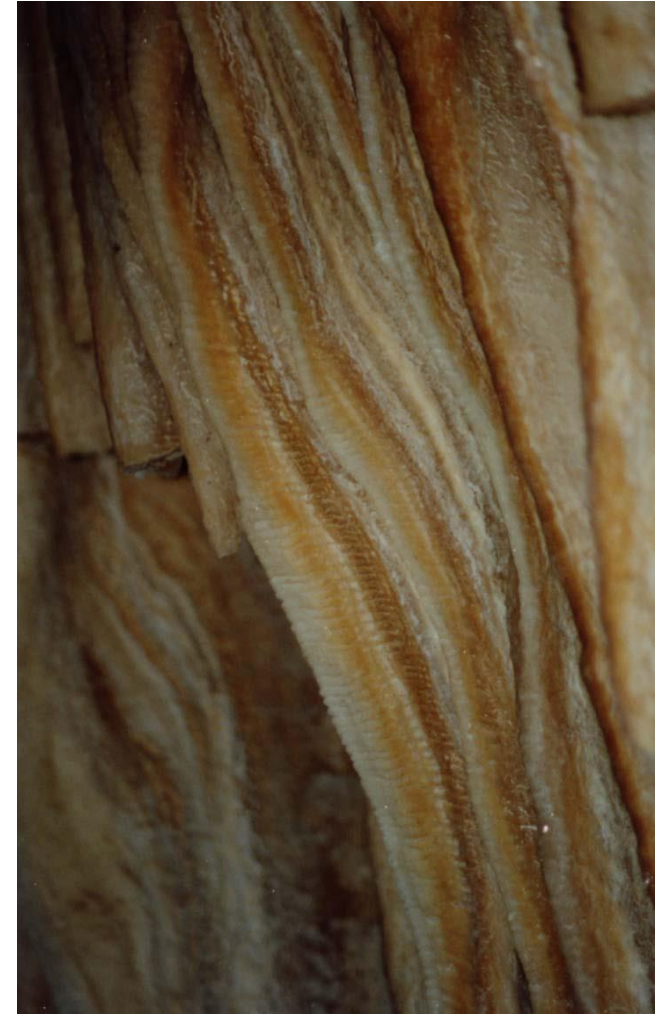
Από την πρόσθεση κατά μέλη των αντιδράσεων 1 & 3 προκύπτει:



Μια σταγόνα λοιπόν νερού, που φθάνει μέσω του ασβεστόλιθου στην επιφάνεια του σπηλαίου, συναντά νέες ατμοσφαιρικές συνθήκες π.χ. χαμηλή μερική πίεση του CO_2 . Επομένως **απελευθερώνεται CO_2** από το υδατικό διάλυμα σύμφωνα με την αντίδραση (4) και η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά, σχηματίζοντας δυσδιάλυτο CaCO_3 – σταλακτίτες και σταλαγμίτες.

Η εξάτμιση του νερού συμβάλλει επίσης στη μετατόπιση της ισορροπίας προς τα αριστερά, αλλά στη περίπτωση αυτή δεν παίζει σημαντικό ρόλο, λόγω της υψηλής υγρασίας εντός των σπηλαίων.

Ιχνοστοιχεία του εδάφους ή των πετρωμάτων προσδίδουν διάφορες χρωματικές αποχρώσεις στους σταλακτίτες και σταλαγμίτες.



Επίδραση της θερμοκρασίας

Η μεταβολή της ενθαλπίας (ΔH) = το ποσό της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται σε μια χημική αντίδραση.

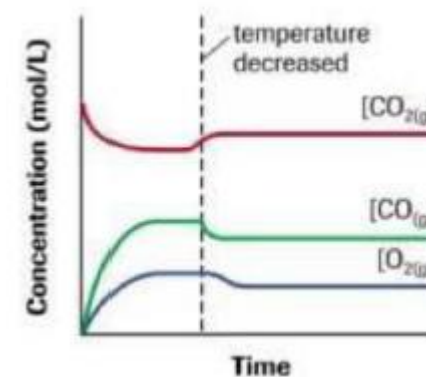
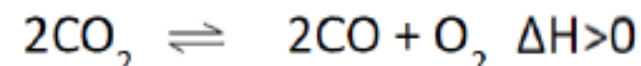
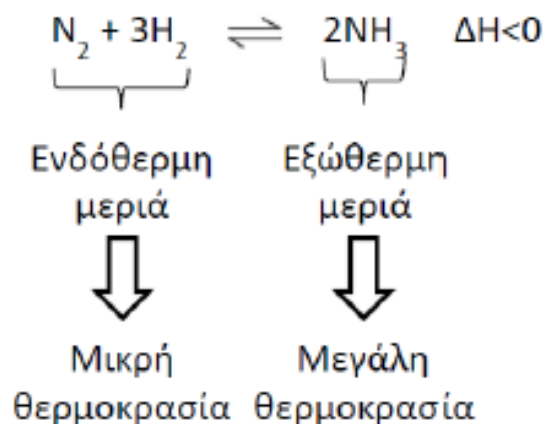
$\Delta H < 0$ εκλύεται θερμότητα, εξώθερμος αντίδραση

$\Delta H > 0$ απορροφάται θερμότητα, ενδόθερμος αντίδραση

Κάθε μεταβολή (αύξηση ή μείωση) της θερμοκρασίας μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση που τείνει να αναιρέσει (μειώσει ή αυξήσει, αντίστοιχα) τη μεταβολή αυτή.

Αύξηση $T \rightarrow$ προς ενδόθερμη

Μείωση $T \rightarrow$ προς εξώθερμη



Επίδραση της πίεσης στη σταθερά ισορροπίας

Η εξάρτηση της K από την πίεση δίνεται από την εξίσωση Van't Hoff

$$\frac{d\ln K}{dP} = -\frac{\Delta V^0}{RT}$$

P : πίεση (atm)
 ΔV^0 : μεταβολή του όγκου του συστήματος υπό κανονικές συνθήκες, που οφείλεται στην αντίδραση

Ολοκληρώνοντας και λαμβάνοντας υπόψη ότι όλα τα αέρια έχουν τον ίδιο γραμμομοριακό όγκο, δηλ 22,4 L/mol σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, έχουμε για μικρές περιοχές πιέσεως:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta V^0}{RT} (P_2 - P_1)$$

Ιοντική ισχύς (ionic strength)

Σε πολύ αραιά υδατικά διαλύματα, τα ιόντα συμπεριφέρονται ανεξάρτητα το ένα από το άλλο, άρα μπορούμε να υποθέσουμε ότι οι συντελεστές ενεργότητας $\gamma_i = 1$.

Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των ιόντων, αυξάνουν και οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων ή μεταξύ ιόντων και διαλύτη, με αποτέλεσμα η ενεργότητα των ιόντων να είναι κάπως μικρότερη από την αντίστοιχη αναλυτικής τους συγκέντρωση.

Ετσι στην εξίσωση $\{i\} = \gamma_i [i]$ ο συντελεστής $\gamma_i < 1$

Ιοντική ισχύς (ionic strength)

Για τον υπολογισμό των γ_i ιόντων σε υδατικά διαλύματα πρέπει να χρησιμοποιηθεί η έννοια της ιοντικής ισχύος.

Η ποσότητα αυτή χρησιμοποιείται για να περιγράψει την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου σε ένα υδατικό διάλυμα ηλεκτρολυτών και ορίζεται από την

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2$$

όπου: I η ιοντική ισχύς σε mol/L

C_i η συγκέντρωση του ιόντος i σε mol/L

z_i το φορτίο του ιόντος i

n = ο αριθμός των ιόντων στο διάλυμα

Άσκηση

Να υπολογισθεί η ιοντική ισχύς διαλύματος που περιέχει

$[\text{Ca}^{+2}] = 10^{-4}\text{M}$, $[\text{SO}_4^{-2}] = 10^{-4}\text{M}$, $[\text{Na}^+] = 1,02 \times 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{CO}_3^-] = 10^{-5}\text{ M}$, $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-3}\text{ M}$

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2 = 0,5[(10^{-4})(2)^2 + (1,02 \times 10^{-3})(1)^2 + (10^{-4})(-2)^2 + (10^{-5})(-2)^2 + (10^{-3})(-1)^2] = 1,43 \times 10^{-3}\text{ M}$$

Άσκηση

Να υπολογισθεί η ιοντική ισχύς των υδατικών διαλυμάτων

0,01 M NaCl

0,01 M CaCl₂

0,01 M CaSO₄

0,02 M Na₂SO₄

Ιοντική ισχύς (ionic strength)

Για να αποφευχθούν οι κοπιαστικοί υπολογισμοί ιοντικής ισχύος σε πολύπλοκα υδατικά διαλύματα (πολλές φορές δεν γνωρίζουμε καν την ακριβή τους σύσταση), χρησιμοποιούνται εμπειρικές προσεγγιστικές συσχετίσεις μεταξύ ιοντικής ισχύος και ειδικής αγωγιμότητας ή ολικών διαλελυμένων στερεών (TDS – total dissolved solids, mg/L).

$$\Pi\chi \quad I = (2,5 \times 10^{-5}) (\text{TDS})$$

Αυτή η εξίσωση είναι εμπειρική προσέγγιση, άρα δεν έχει καθολική εφαρμογή για τον υπολογισμό της ιοντικής ισχύος σε φυσικά ύδατα.

Ιοντική ισχύς (ionic strength)

Για τον υπολογισμό του γ_i χρησιμοποιείται η θεωρία Debye – Huckel, που είναι μαθηματική περιγραφή των ηλεκτροστατικών και θερμικών αλληλεπιδράσεων των ιόντων.

Για τον υπολογισμό του γ_i σε μίγματα πολλών ηλεκτρολυτών χρησιμοποιείται επίσης η προσέγγιση Guntelberg της θεωρίας Debye – Huckel:

$$\log \gamma_i = -\frac{0,5z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

όπου: γ_i ο συντελεστής ενεργότητας του ιόντος I
(αδιάστατο μέγεθος)

z_i το φορτίο του ιόντος i

I η ιονική ισχύς του διαλύματος

Άσκηση

Δείγμα νερού αναλύθηκε εργαστηριακά και έχει την παρακάτω σύσταση. Ποια είναι η ιοντική ισχύς του παρακάτω διαλύματος;

$$\text{pH} = 7,3$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 7 * 10^{-3}$$

$$[\text{Cl}^-] = 7 * 10^{-3}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 1 * 10^{-2}$$

$$[\text{Fe}^{+3}] = 3 * 10^{-6}$$

$$[\text{Ca}^{+2}] = 1 * 10^{-3}$$

$$[\text{Mg}^{+2}] = 1 * 10^{-3}$$

$$[\text{Na}^+] = 3 * 10^{-2}$$

Άσκηση

Πρώτα ελέγχουμε ότι η χημική ανάλυση έχει δώσει όλα τα ανιόντα και κατιόντα με τη χρήση του ισοζυγίου φορτίου για το διάλυμα.

- Βρίσκουμε τις συγκεντρώσεις H^+ και OH^- :

$$[H^+] = 10^{-7,3} = 5 * 10^{-8} \text{ και } [OH^-] = 10^{-6,7} = 2 * 10^{-7}$$

Το **άθροισμα κατιόντων** ως προς το φορτίο τους είναι

$$[H^+] + 3 [Fe^{+3}] + 2 [Ca^{+2}] + [Mg^{+2}] + [Na^+] = 5*10^{-8} + 3*3*10^{-6} + 2*10^{-3} + 2*10^{-3} = 3,40*10^{-2}$$

Το **άθροισμα ανιόντων** ως προς το φορτίο τους είναι

$$[OH^-] + [HCO_3^-] + [Cl^-] + 2[SO_4^{-2}] = 2*10^{-7} + 7*10^{-3} + 7*10^{-3} + 2*10^{-2} = 3,40*10^{-2}$$

pH	=	7,3
$[HCO_3^-]$	=	$7 * 10^{-3}$
$[Cl^-]$	=	$7 * 10^{-3}$
$[SO_4^{-2}]$	=	$1 * 10^{-2}$
$[Fe^{+3}]$	=	$3 * 10^{-6}$
$[Ca^{+2}]$	=	$1 * 10^{-3}$
$[Mg^{+2}]$	=	$1 * 10^{-3}$
$[Na^+]$	=	$3 * 10^{-2}$

Άσκηση

Βλέπουμε ότι έχουμε ίσο φορτίο ανιόντων – κατιόντων.

Άρα μπορούμε να υπολογίσουμε την ιοντική ισχύ I του διαλύματος

$$I = \frac{1}{2} \{ [H^+] (+1)^2 + [Fe^{+3}] (+3)^2 + [Ca^{+2}] (+2)^2 + [Mg^{+2}] (+2)^2 + [Na^+] (+1)^2 + [OH^-] (-1)^2 + [HCO_3^-] (-1)^2 + [Cl^-] (-1)^2 + [SO_4^{-2}] (-2)^2 \} =$$

$$= \frac{1}{2} \{ 5 \cdot 10^{-8} + 9 \cdot 3 \cdot 10^{-6} + 4 \cdot 10^{-3} + 4 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 10^{-7} + 7 \cdot 10^{-3} + 7 \cdot 10^{-3} + 4 \cdot 10^{-2} \}$$

$$= \frac{1}{2} \cdot 0,092 = 0,046$$

pH	=	7,3
$[HCO_3^-]$	=	$7 \cdot 10^{-3}$
$[Cl^-]$	=	$7 \cdot 10^{-3}$
$[SO_4^{-2}]$	=	$1 \cdot 10^{-2}$
$[Fe^{+3}]$	=	$3 \cdot 10^{-6}$
$[Ca^{+2}]$	=	$1 \cdot 10^{-3}$
$[Mg^{+2}]$	=	$1 \cdot 10^{-3}$
$[Na^+]$	=	$3 \cdot 10^{-2}$

Παρατηρούμε ότι τα χημικά είδη υψηλού φορτίου συνεισφέρουν περισσότερο στην ιοντική ισχύ του διαλύματος από ότι αυτά με χαμηλό φορτίο. Θετικά και αρνητικά φορτισμένα είδη συνεισφέρουν το ίδιο αφού το φορτίο υψώνεται στο τετράγωνο.

- Μοριακή συγκέντρωση κατ' όγκο (molarity, M: mol/L)
- Μοριακή συγκέντρωση κατά βάρος (molarity, m): αριθμός γραμμομορίων της διαλυμένης ουσίας σε 1 kg διαλύτη (όχι διαλύματος).
πχ 1 mL διαλύματος CaCl_2 περιέχει 111 g CaCl_2 σε 1000 g νερό
- Κανονικότητα διαλύματος (Normality, N: Eq/L): αριθμός γραμμοϊσοδυνάμων της διαλυμένης ουσίας σε 1 λίτρο διαλύματος.
πχ 1 N διάλυμα CaCl_2 περιέχει $111/2 = 55$ g CaCl_2 σε 1000 mL διαλύματος
- Σύσταση κατά βάρος (w/w): ποσότητα της διαλυμένης ουσίας σε γραμμάρια ανά μονάδα βάρους διαλύματος (συνήθως 100 g), πχ, 5% w/w διάλυμα NaCl περιέχει 5 g NaCl σε 100 g διαλύματος

- **Σύσταση κατά όγκο (v/v):** όγκος της διαλυμένης ουσίας σε mL ανά μονάδα όγκου διαλύματος (συνήθως 100 mL), πχ, 10% v/v διάλυμα αιθανόλης περιέχει 10 mL αιθανόλης σε 100 mL διαλύματος
- **Σύσταση βάρος προς όγκο (w/v):** ποσότητα της διαλυμένης ουσίας (συνήθως σε γραμμάρια) σε μια μονάδα όγκου του διαλύματος (συνήθως 100 mL), πχ, 5% w/v διάλυμα NaCl περιέχει 5 g NaCl σε 100 mL διαλύματος
- **Κορεσμό:** συγκέντρωση άλατος στο διάλυμα ως ποσοστό της μέγιστης δυνατής συγκέντρωσης στη δεδομένη θερμοκρασία. Εκφράζει τη συγκέντρωση ενός άλατος που απαιτείται για να επιτευχθεί ο καθαρισμός πρωτεϊνών με διαφορική καθίζηση (εξαλάτωση).

Αλλαγές συγκέντρωσης – μέθοδος αραιώσεως διαλυμάτων

Αραίωση: για να αλλάξουμε τη συγκέντρωση ενός διαλύματος.

Για να μετατρέψουμε ένα πυκνό διάλυμα σε αραιότερο χρησιμοποιούμε την

$$V_1 \times C_1 = V_2 \times C_2$$

V_1 = όγκος (mL) και C_1 = συγκέντρωση (mol/L, eq/L, w/v κλπ) του πυκνού διαλύματος και

V_2 και C_2 = όγκος και συγκέντρωση του αραιού διαλύματος (με τις ίδιες μονάδες)

Παράδειγμα

Διάλυμα 5% w/v NaCl και θέλουμε να παρασκευάσουμε 10 mL ενός 0,154% w/v διαλύματος NaCl. Πόσα mL του αρχικού διαλύματος πρέπει να χρησιμοποιήσουμε;

Στην $V_1 \times C_1 = V_2 \times C_2$ αντικαθιστούμε τις γνωστές τιμές και λύνουμε ως προς V_1 (άγνωστος)

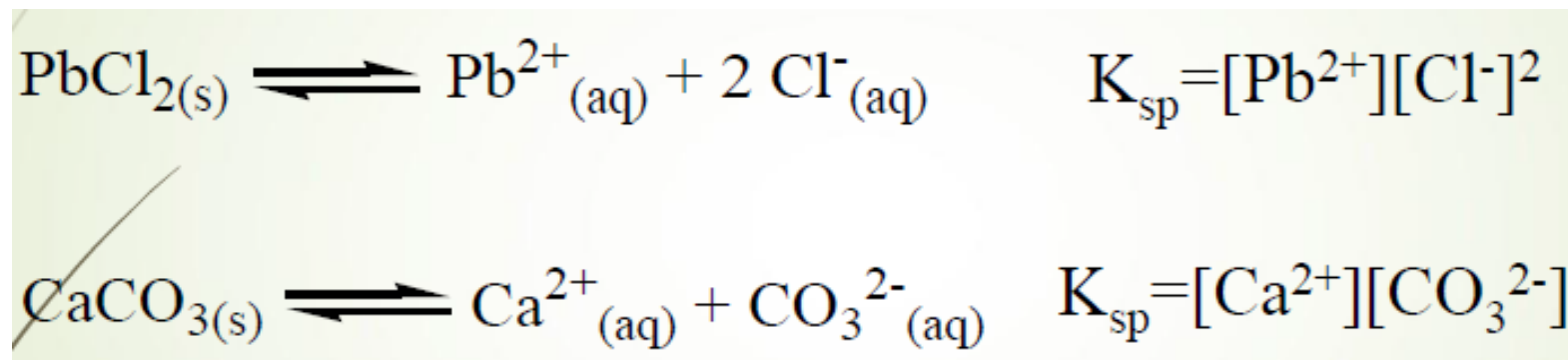
$$V_1(mL) = \frac{V_2(mL) \times C_2(w/v)}{C_1(w/v)} = \frac{10 \times 0,154}{5} = 0,308 \text{ mL}$$

Είδη Χ.Ι.

Ομογενής: όλες οι ουσίες (αντιδρώντα και προϊόντα) βρίσκονται στην ίδια φάση (π.χ. υδατικά διαλύματα ιόντων).

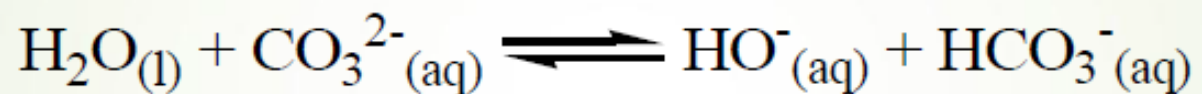
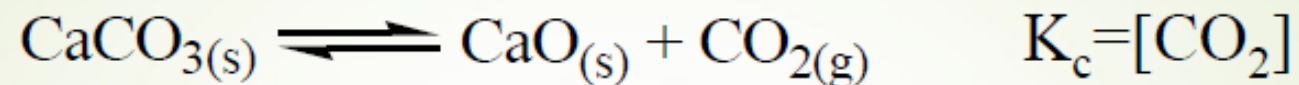
Ετερογενής: οι ουσίες βρίσκονται σε περισσότερες από μια φάσεις.

Ετερογενής Χ.Ι.



- Οι συγκεντρώσεις **καθαρών στερεών και υγρών** χημικών ουσιών **δεν** συμπεριλαμβάνονται στην έκφραση της σταθεράς χημικής ισορροπίας.
- Η σταθερά χημικής ισορροπίας K_{sp} ονομάζεται **σταθερά γινομένου διαλυτότητας** (solubility product).

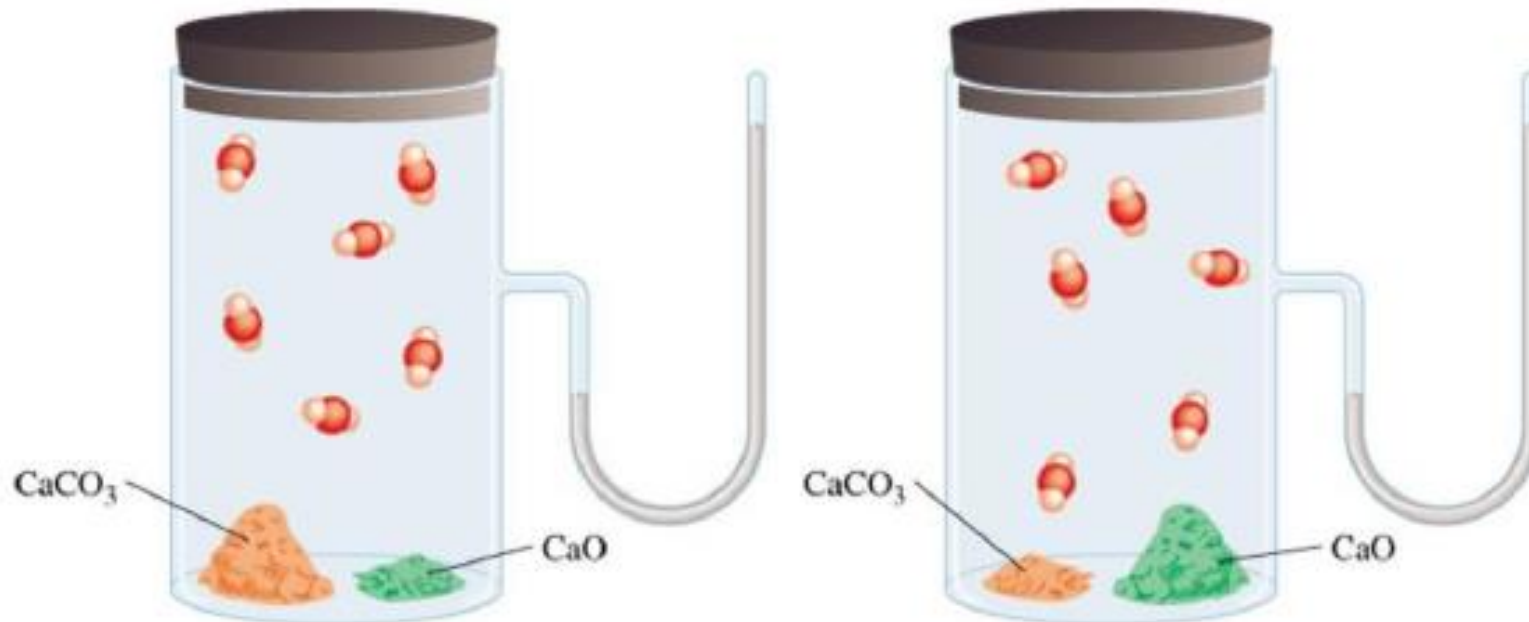
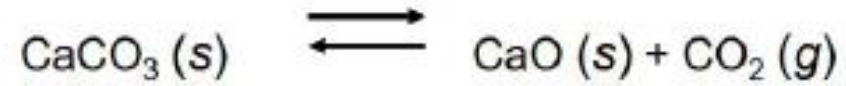
Ετερογενής Χ.Ι.



$$K_c = \frac{[\text{HO}^-][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

- Οι συγκεντρώσεις **καθαρών στερεών και υγρών** χημικών ουσιών **δεν** συμπεριλαμβάνονται στην έκφραση της σταθεράς χημικής ισορροπίας.

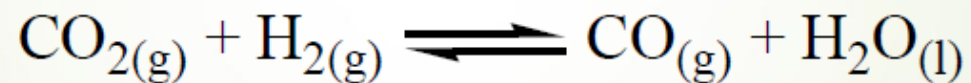
Ετερογενής Χ.Ι.



$$K_C = C_{\text{CO}_2}$$

Ασκήσεις

1) Να γράψετε τις σταθερές χημικής ισορροπίας των παρακάτω χημικών αντιδράσεων:



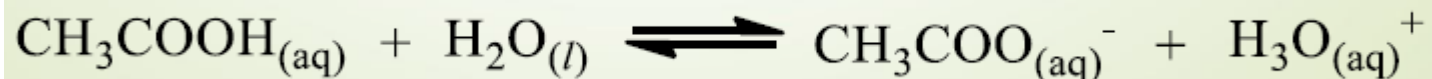
2) Υδατικό διάλυμα οξικού οξέος ($\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$) στους 25°C βρέθηκε ότι περιέχει τις παρακάτω συγκεντρώσεις στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας:

$$\checkmark [\text{CH}_3\text{COOH}] = 1,65 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\checkmark [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,44 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\checkmark [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 5,44 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Να βρεθεί η σταθερά χημικής ισορροπίας K_c για την αντίδραση:



Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Το νερό έχει ξεχωριστή θέση ανάμεσα στους υγρούς διαλύτες λόγω των ιδιοτήτων του – και στο αντικείμενό μας θα μελετήσουμε κυρίως ιοντικά υδατικά διαλύματα, όπου ο διαλύτης είναι το νερό.

Ιδιότητα	Σύγκριση με κανονικά υγρά	Σπουδαιότητα
Θερμοχωρητικότητα	Πολύ υψηλή	Ρυθμίζει τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, καλό μέσο για μεταφορά θερμότητας
Θερμότητα τήξης	Πολύ υψηλή	Σταθεροποιεί την υγρή κατάσταση
Θερμότητα εξάτμισης	Πολύ υψηλή	Ρυθμίζει το ισοζύγιο βροχόπτωσης – εξάτμισης
Επιφανειακή τάση	Πολύ υψηλή	Παίζει σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό σταγονιδίων στην ατμόσφαιρα, σε πολλές διεργασίες της φυσιολογίας που περιέχουν μεταφορά μάζας μέσω βιο-μεμβρανών και εν γένει σε όλα τα επιφανειακά φαινόμενα
Διπολική ροπή	Πολύ υψηλή	Καθιστά το νερό πολύ καλό διαλύτη
Ιονισμός	Πολύ μικρός	Δημιουργεί ουδέτερο περιβάλλον, παρέχοντας ταυτόχρονα μικρό αριθμό ιόντων υδρογόνου και υδροξυλίου

Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

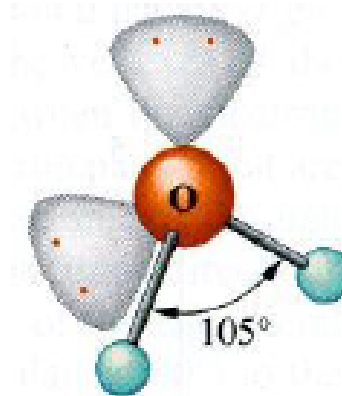
Ισχυρός διπολικός χαρακτήρας των μορίων του νερού → έναν από τους καλύτερους διαλύτες και άριστο μέσο για τη μεταφορά ιόντων και μορίων στο περιβάλλον και σε όλους τους ζώντες οργανισμούς.

Οι ουσίες που διαλύονται στο νερό είναι κυρίως **ιοντικές και πολικές μοριακές ενώσεις**.

Οι **ιοντικές ενώσεις** γενικώς διαλύονται στο νερό.

Αυτές που διαλύονται πολύ ονομάζονται **ευδιάλυτες** και αυτές που διαλύονται λίγο, **δυσδιάλυτες**.

Για να διαλυθεί μία ιοντική ένωση στο νερό, θα πρέπει η έλξη που ασκούν τα δίπολα μόρια νερού στα ιόντα να είναι ισχυρότερη από την ηλεκτροστατική έλξη που ασκείται στα ιόντα μεταξύ τους.





Η παραπάνω περιγράφει τη μεταφορά ενός πρωτονίου από ένα μόριο νερού προς ένα γειτονικό του.

Ο ιονισμός του νερού είναι τόσο μικρός, ώστε μέσα σε ένα λίτρο νερού να υπάρχουν ένα ιόν υδροξωνίου και ένα ιόν υδροξυλίου για κάθε 555 εκατομμύρια μόρια νερού.

Άρα το νερό μπορεί να θεωρηθεί ως ένα **χημικώς καθαρό υγρό**, δηλαδή ως ένα υγρό που αποτελείται αποκλειστικά από ένα είδος μορίων, αυτό των μορίων του νερού. Επομένως, η γραμμομοριακή κατά όγκο συγκέντρωση του νερού (molarity, M) είναι σταθερή και ισούται με 55,5M, εφόσον ένα λίτρο νερού περιέχει 55,5 mol μορίων νερού.