# 1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

# ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

ΟΡΙΣΜΟΙ

ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ

ΒΑΘΜΟΙ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ – ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ

ΑΡΧΗ Le Chatelier

ΣΤΑΘΕΡΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ $k_c$

ΠΗΛΙΚΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ $Q_c$

# ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

## ΟΡΙΣΜΟΙ

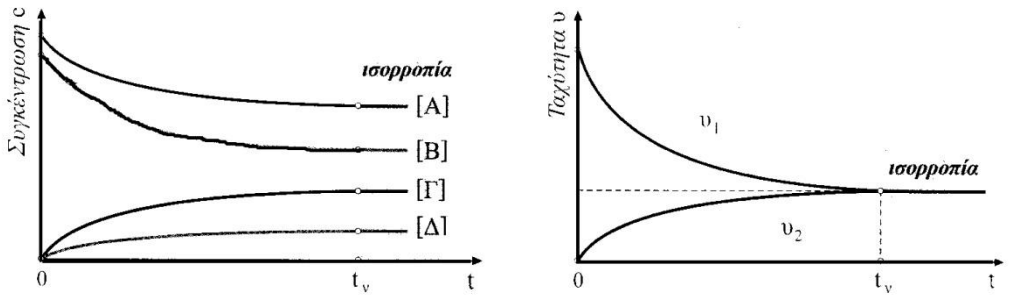
**Μονόδρομες ή ποσοτικές αντιδράσεις**, ονομάζονται όλες οι αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται προς μία μόνο κατεύθυνση. Συνήθως είναι ταχύτητες, ιοντικές και με μεγάλη απόδοση επειδή τουλάχιστον ένα από τα αντιδρώντα καταναλώνεται πλήρως. Ένας τυπικός συμβολισμός μιας μονόδρομης αντίδρασης είναι ο :

$$A + B \rightarrow \Gamma + \Delta, \text{ π.χ.}$$

$$HCl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \rightarrow NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)}.$$

Πρέπει να επισημανθεί ότι σε περίπτωση όπου ένα από τα αντιδρώντα βρίσκεται σε περίσσεια, (δηλαδή έχει αρχική ποσότητα περισσότερη από την απαιτούμενη βάσει των στοιχειομετρικών συντελεστών), τότε όλοι οι υπολογισμοί γίνονται με βάσει το άλλο αντιδρών που **ΔΕΝ βρίσκεται σε περίσσεια**.

Αντίθετα, **αμφίδρομες αντιδράσεις** ονομάζονται όλες οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται και προς τις δύο κατευθύνσεις. Συνήθως είναι αργές, μοριακές και με μικρή απόδοση. Μόλις αντιδράσουν τα αντιδρώντα και παραχθεί ικανοποιητική ποσότητα προϊόντων, τα τελευταία αντιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας ποσότητα αντιδρώντων. Έτσι, μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, οι ταχύτητες των δύο ανεξάρτητων αντιδράσεων, προς τα δεξιά και προς τα αριστερά, εξισώνονται και λέμε πως η αντίδραση έχει φτάσει σε **κατάσταση χημικής ισορροπίας**, αφού ό,τι σχηματίζεται διασπάται. Έτσι, μακροσκοπικά βλέπουμε το σύστημα να ισορροπεί. Στην πραγματικότητα, βέβαια, οι επιμέρους αντιδράσεις συνεχίζουν να πραγματοποιούνται. Συγκεκριμένα, αρχικά, την στιγμή t=0, οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων Α και Β είναι μέγιστες οπότε η ταχύτητα $\upsilon_1$ της προς τα δεξιά αντίδρασης, είναι μέγιστη. Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις των προϊόντων Γ και Δ είναι μηδέν, οπότε η ταχύτητα $\upsilon_2$ της αντίδρασης προς τα αριστερά είναι μηδέν. Με την πάροδο του χρόνου, οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων ελαττώνονται με αντίστοιχη μείωση της ταχύτητας $\upsilon_1$, και οι συγκεντρώσεις των προϊόντων αυξάνονται με αντίστοιχη αύξηση της ταχύτητας $\upsilon_2$. Από κάποια χρονική στιγμή $t_v$ και μετά οι τιμές των ταχυτήτων $\upsilon_1$ και $\upsilon_2$ **εξισώνονται** και μακροσκοπικά οι τιμές των συγκεντρώσεων τόσο των αντιδρώντων όσο και των προϊόντων δεν μεταβάλλονται. Οπότε η κατάσταση χημικής ισορροπίας είναι μία δυναμικής φύσεως κατάσταση ισορροπίας. Δεν σταματούν οι αντιδράσεις να πραγματοποιούνται, αλλά πραγματοποιούνται με σταθερές ταχύτητες και ό,τι παράγεται, το ίδιο ποσό καταναλώνεται, έτσι ώστε τα συνολικά mol μέσα στο δοχείο να παραμένουν αμετάβλητα και η σύσταση του τελικού μίγματος ουσιών σταθερή. Ένας τυπικός συμβολισμός μιας αμφίδρομης αντίδρασης είναι ο :




1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

$$A + B \rightleftarrows \Gamma + \Delta, \text{ π.χ.}$$

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftarrows 2HI_{(g)}.$$

Όπως καταλαβαίνουμε, σε κατάσταση χημικής ισορροπίας συνυπάρχουν όλες οι ουσίες (αντιδρώντα και προϊόντα) της χημικές αντίδρασης σε κατάλληλες ποσότητες και αναλογίες. Τέλος, να επισημάνουμε πως **ΔΕΝ** καταλήγουν όλες οι αμφίδρομες αντιδράσεις σε κατάσταση χημικής ισορροπίας, αλλά μόνο κάτω από κατάλληλες και συνθήκες και μόνο όταν το σύστημα είναι κλειστό. Δηλαδή, μία αμφίδρομη αντίδραση βρίσκεται σε κατάσταση χημικής ισορροπίας υπό κατάλληλες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Αν μεταβληθούν οι εξωτερικές συνθήκες, υπάρχει πιθανότητα να μετατοπιστεί η αντίδραση έντονα προς μία κατεύθυνση έτσι ώστε να μπορεί να θεωρηθεί πλέον ως μονόδρομη.

**Κλειστό σύστημα**, ονομάζεται το σύστημα που διατηρεί τη μάζα του σταθερή, αλλά μπορεί να απορροφήσει ή να αποδώσει ενέργεια με το περιβάλλον του.

Αντίθετα, **ανοικτό σύστημα**, ονομάζεται το σύστημα στο οποίο μεταβάλλονται τόσο η ενέργειά του όσο και η μάζα του.

**Ομογενής ισορροπία**, ονομάζεται η ισορροπία εκείνη στην οποία όλες οι ουσίες που μετέχουν βρίσκονται στην ίδια φάση, ενώ **ετερογενής ισορροπία**, είναι η ισορροπία στην οποία τουλάχιστον μία από τις ουσίες που μετέχουν βρίσκεται σε διαφορετική φάση από τις υπόλοιπες.

## ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ, ΒΑΘΜΟΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΚΑΙ ΒΑΘΜΟΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ

**Συντελεστής απόδοσης (α)** μιας αντίδρασης ονομάζεται το πηλίκο της ποσότητας της ουσίας που παράγεται πρακτικά, προς την ποσότητα της ίδιας ουσίας που θα παραγόταν θεωρητικά αν θεωρήσουμε την αντίδραση μονόδρομη. Δηλαδή :

$$\alpha = \frac{\text{ποσότητα ουσίας που παράγεται πρακτικά}}{\text{ποσότητα ουσίας που παράγεται θεωρητικά}}.$$

Ο συντελεστής απόδοσης παίρνει τιμές $0<\alpha\leq 1$. Αν τον συντελεστή απόδοσης τον εκφράσουμε σε εκατοστιαίο ποσοστό, παίρνει τιμές 0<α<100% και ονομάζεται απλά **απόδοση**.

**Παρατηρήσεις :**

- Ο συντελεστής απόδοσης είναι μονάδα (α=1) **ΜΟΝΟ** στην περίπτωση μονόδρομης αντίδρασης.
- Όταν η τιμή του συντελεστή απόδοσης μιας αμφίδρομης αντίδρασης, είναι αρκετά μεγάλος και πλησιάζει την μονάδα, τότε επικρατεί η προς τα δεξιά αντίδραση. Αντίστοιχα συμπεράσματα ισχύουν και στην αντίθετη περίπτωση.
- Η απόδοση μιας αντίδρασης εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες που επικρατούν. Δηλαδή εξαρτάται από την θερμοκρασία και την πίεση (στην περίπτωση αερίων ουσιών) και από τις αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων σωμάτων.

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

**<u>Βαθμός μετατροπής</u>** ενός αντιδρώντος σώματος, ονομάζεται το πηλίκο της ποσότητας του αντιδρώντος που καταναλώνεται πρακτικά προς την αρχική ποσότητα του ίδιου αντιδρώντος, δηλαδή :

$$\alpha_{\mu\varepsilon\tau.} = \frac{\text{ποσότητα του αντιδρώντος που αντέδρασε}}{\text{αρχική ποσότητα του αντιδρώντος}}.$$

Και ο βαθμός μετατροπής παίρνει τιμές $0<\alpha_{\alpha\nu\tau\iota\delta.} \leq 1$, και ισχύουν τα ίδια συμπεράσματα και παρατηρήσεις.

Καταλαβαίνουμε ότι μπορούμε να υπολογίσουμε τόσους βαθμούς μετατροπής, όσα είναι και τα αντιδρώντα της αντίδρασης. Επίσης, επειδή τα αντιδρώντα ακολουθούν την στοιχειομετρία της αντίδρασης, κάθε αντιδρών έχει τον δικό του βαθμό μετατροπής.

- Όταν οι αρχικές ποσότητες των αντιδρώντων βρίσκονται σε στοιχειομετρική αναλογία, ο βαθμός μετατροπής είναι ίδιος για όλα τα αντιδρώντα και συγκεκριμένα στην περίπτωση αυτή ο βαθμός μετατροπής οποιουδήποτε αντιδρώντος ισούται με τον συντελεστή απόδοσης της αντίδρασης, δηλαδή $\alpha_{\alpha\nu\tau\iota\delta.}=\alpha$.
- Όταν όμως τα αντιδρώντα ΔΕΝ βρίσκονται σε στοιχειομετρική αναλογία, τα αντιδρώντα έχουν διαφορετικό βαθμό μετατροπής. Συγκεκριμένα, **<u>το αντιδρών που είναι σε έλλειμμα έχει τον μεγαλύτερο βαθμό μετατροπής ο οποίος ισούται με τον συντελεστή απόδοσης της αντίδρασης.</u>**

Για παράδειγμα :

| mol | $A_{(g)}$ + | $3B_{(g)}$ $\rightleftarrows$ | $2\Gamma_{(g)}$ |
|---|---|---|---|
| Αρχικά | x | y | - |
| Αντιδρούν / Παράγονται | -ω | -3ω | +2ω |
| Ισορροπία | (x-ω) | (y-3ω) | 2ω |

Τότε ισχύουν : $\alpha_A=\frac{\omega}{x}$, $\alpha_B=\frac{3\omega}{y}$ και $\alpha=\frac{2\omega}{x+y}=\begin{cases}\frac{\omega}{x} & \text{ως προς το αντιδρών Α}\\ \frac{2\omega}{\frac{2y}{3}}=\frac{3\omega}{y} & \text{ως προς το αντιδρών Β}\end{cases}$.

- Αν οι αρχικές ποσότητες των αντιδρώντων βρίσκονται σε στοιχειομετρική αναλογία θα ισχύει y=3x.

Οπότε : $\alpha_B=\frac{3\omega}{y}=\frac{3\omega}{3x}=\frac{\omega}{x}=\alpha_A \Leftrightarrow \alpha_A=\alpha_B$. Επίσης $\alpha=\frac{\omega}{x}=\alpha_A \Leftrightarrow \alpha=\alpha_A$ ή $\alpha=\frac{3\omega}{y}=\frac{3\omega}{3x}=\frac{\omega}{x}=\alpha_A$.

- Αν, όμως, οι αρχικές ποσότητες ΔΕΝ είναι σε στοιχειομετρική αναλογία και για παράδειγμα περισσεύει το Β, άρα οι υπολογισμοί θα γίνουν βάσει του αντιδρώντος Α. Τότε :

y>3x και άρα $\alpha_B=\frac{3\omega}{y}<\frac{3\omega}{3x}=\frac{\omega}{x}=\alpha_A \Leftrightarrow \alpha_A>\alpha_B$ και $\alpha=\frac{3\omega}{y}<\frac{3\omega}{3x}=\frac{\omega}{x}=\alpha_A$.

**<u>Βαθμός διάσπασης</u>** ενός αντιδρώντος σώματος, ονομάζεται το πηλίκο της ποσότητας του αντιδρώντος που διασπάται πρακτικά προς την αρχική ποσότητα του ίδιου αντιδρώντος, δηλαδή :

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

$$\alpha_{διασπ.} = \frac{n_{διασπ.}}{n_{αρχ.}}.$$

Και για τον βαθμό διάσπασης αντιδρώντος ισχύει ότι $0<\alpha_{διασπ.} \leq 1$, και ισχύουν τα ίδια συμπεράσματα και παρατηρήσεις. Η διαφορά είναι, ότι σε κάθε αντίδραση διάσπασης ΔΕΝ έχει νόημα η περίσσεια μιας και κάθε αντίδραση διάσπασης έχει ένα και μόνο αντιδρών σώμα. Έτσι ο βαθμός διάσπασης ταυτίζεται με τον βαθμό μετατροπής και τον συντελεστή απόδοσης της αντίδρασης για το συγκεκριμένο αντιδρών.

**!!!! Για όλα τα παραπάνω, οι υπολογισμοί γίνονται βάσει του ελλειμματικού συστατικού.**

## ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΘΕΣΗ Χ.Ι. – ΑΡΧΗ Le CHATELIER

Αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα ότι η κατάσταση Χ.Ι. είναι δυναμικής φύσεως και η θέση της εξαρτάται από τις εξωτερικές συνθήκες. Οι παράγοντες εκείνοι οι οποίοι επηρεάζουν την θέση της Χ.Ι. μιας αμφίδρομης αντίδρασης, είναι :

- η μεταβολής της συγκέντρωσης των ουσιών που μετέχουν στην αντίδραση, με την προϋπόθεση να μην είναι σε στερεή κατάσταση ή καθαρά υγρά. Σε αυτή την περίπτωση η συγκέντρωση του σώματος είναι σταθερή και δεν μεταβάλλεται γιατί : $c_{(s)} = \frac{n_{(s)}}{V_{(s)}} = \frac{\frac{m_{(s)}}{Mr}}{V_{(s)}} = \frac{m_{(s)}}{V_{(s)} \cdot Mr} = \frac{\rho_{(s)}}{M_r} = σταθ.$ Δηλαδή η συγκέντρωση ενός στερεού σώματος ή καθαρού υγρού εξαρτάται ΜΟΝΟ από την πυκνότητά του,
- η θερμοκρασία για τις θερμοεξαρτώμενες αντιδράσεις, και
- η πίεση, στην περίπτωση :
  - **i)** που μεταβάλλεται ο όγκος του δοχείου που πραγματοποιείται η αντίδραση,
  - **ii)** στην αντίδραση μετέχει έστω και μία αέρια ουσία (αντιδρών ή προϊόν) και
  - **iii)** να παρατηρείται μεταβολή του συνολικού αριθμού των moles των αέριων ουσιών.

Στην περίπτωση, όπου κάποιος από τους παραπάνω παράγοντες μεταβληθεί, η αρχή του Le Chatelier είναι αυτή που θα καθορίσει προς τα πού θα μετατοπιστεί η αμφίδρομη αντίδραση έτσι ώστε να ξαναφτάσουμε σε κατάσταση μιας νέας Χ.Ι.

Η αρχή του Le Chatelier, αναφέρει ότι : **όποτε ένας από τους παράγοντες που επηρεάζουν την θέση της Χ.Ι. μεταβληθεί, το σύστημα οδεύει προς εκείνη την κατεύθυνση που τείνει να αναιρέσει την μεταβολή που προκλήθηκε.**

Συγκεκριμένα :

- Αν αυξηθεί η συγκέντρωση ενός από τα αντιδρώντα ή μειωθεί η συγκέντρωση ενός από τα προϊόντα, το σύστημα θα οδηγηθεί προς τα δεξιά, ενώ αν μειωθεί η συγκέντρωση ενός από τα αντιδρώντα ή αυξηθεί η συγκέντρωση ενός από τα προϊόντα, το σύστημα θα οδηγηθεί προς τα αριστερά.

10ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

- Αύξηση της θερμοκρασίας τείνει να οδηγήσει το σύστημα στην κατεύθυνση εκείνη όπου απορροφάται θερμότητα άρα προς την κατεύθυνση της ενδόθερμης αντίδρασης (ΔΗ>0), ενώ μείωση της θερμοκρασίας τείνει να οδηγήσει το σύστημα στην κατεύθυνση εκείνη όπου αποβάλλεται θερμότητα άρα προς την κατεύθυνση της εξώθερμης αντίδρασης (ΔΗ<0). Οι θερμοουδέτερες αντιδράσεις δεν επηρεάζονται από την όποια μεταβολή της θερμοκρασίας. Άρα οι εξώθερμες αντιδράσεις έχουν μεγαλύτερο συντελεστή απόδοσης στις χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ οι ενδόθερμες στις υψηλές θερμοκρασίες.
- Η αύξηση της πίεσης (με ταυτόχρονη μείωση του όγκου του δοχείου υπό σταθερή θερμοκρασία) έχει ως αποτέλεσμα να μετατοπιστεί η Χ.Ι. προς την κατεύθυνση εκείνη με την μικρότερη πίεση άρα και τα λιγότερα στο σύνολό τους mol αερίων ουσιών, ενώ η μείωση της πίεσης (με ταυτόχρονη αύξηση του όγκου του δοχείου υπό σταθερή θερμοκρασία) έχει ως αποτέλεσμα να μετατοπιστεί η Χ.Ι. προς την κατεύθυνση εκείνη με την μεγαλύτερη πίεση άρα και τα περισσότερα στο σύνολό τους mol αερίων ουσιών.

**!!!! Παρατήρηση :** όταν αυξηθεί η πίεση του δοχείου λόγω προσθήκης ποσότητας αδρανούς – ιδανικού αερίου στο δοχείο, ενώ ο όγκος του δοχείου και η θερμοκρασία παραμένουν σταθερά, **ΔΕΝ** μεταβάλλεται η θέση της Χ.Ι. διότι δεν μεταβάλλονται οι συγκεντρώσεις άρα και οι ποσότητες των αέριων ουσιών που μετέχουν στην Χ.Ι. Αν όμως παραμένουν σταθερά η πίεση και η θερμοκρασία του δοχείου τότε, η εισαγωγή moles ιδανικού αερίου στο δοχείο θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του όγκου του δοχείου (εκτόνωση) οπότε το σύστημα θα οδηγηθεί στην κατεύθυνση εκείνη αύξησης της πίεσης οπότε στην κατεύθυνση των περισσότερων αέριων moles.

Να επισημάνουμε ότι η ύπαρξη καταλυτών ΔΕΝ μετατοπίζει την θέση της Χ.Ι. μιας αμφίδρομης αντίδρασης. Ο καταλύτης το μόνο που κάνει είναι να αυξάνει την ταχύτητα των επιμέρους ημιαντιδράσεων της αμφίδρομης αντίδρασης, άρα να φτάνουμε πιο γρήγορα στην κατάσταση της Χ.Ι.

**Παράδειγμα** : Σε κενό δοχείο, στους $\theta^o$ C, εισάγονται ποσότητες CO και $H_2$, οπότε αποκαθίσταται η ισορροπία :

$$CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \rightleftarrows CH_3OH_{(g)}, \Delta H<0.$$

Ποια επίδραση θα έχουν στην απόδοση (και στην ταχύτητα της αντίδρασης), οι παρακάτω μεταβολές ;

**α)** Αύξηση της θερμοκρασίας.

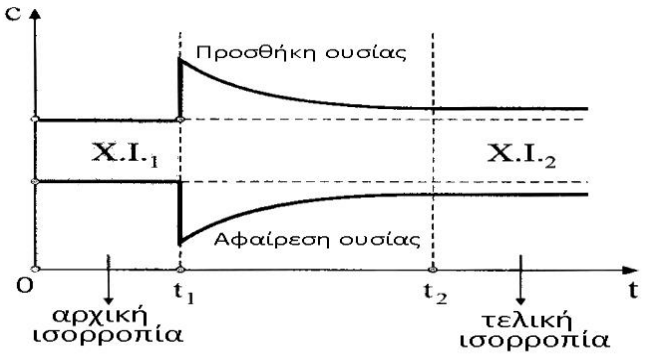
**β)** Αύξηση της πίεσης, με ελάττωση του όγκου του δοχείου υπό σταθερή θερμοκρασία.

**γ)** Αφαίρεση $H_2$ υπό σταθερή θερμοκρασία.

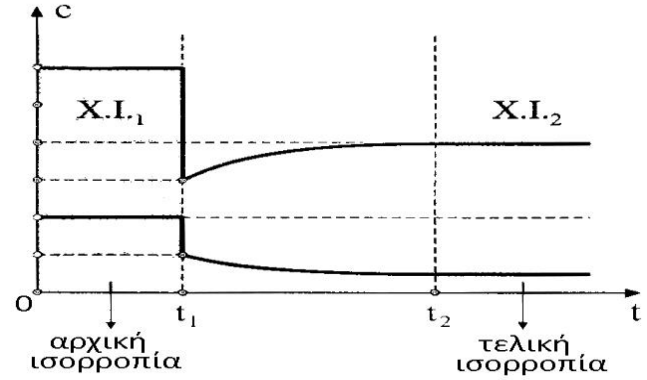
**δ)** Προσθήκη καταλύτη.

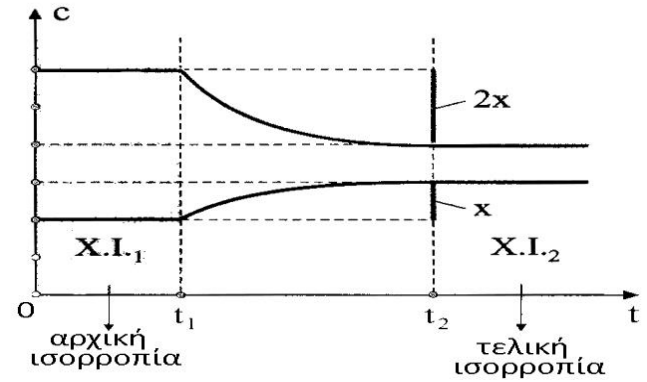
1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

**α)** Με την αύξηση της θερμοκρασίας, η αντίδραση θα τείνει να μετατοπιστεί προς την πλευρά που αναιρείται η μεταβολή (λόγω Le Chatelier), οπότε θα ευνοηθεί η κατεύθυνση της ενδόθερμης ημιαντίδρασης, δηλαδή προς τα αριστερά. Έτσι θα παραχθούν περισσότερα αντιδρώντα και θα καταναλωθούν προϊόντα, με αποτέλεσμα να μειωθεί η απόδοση της αντίδρασης αλλά και η τιμή της $k_c$, λόγω της μείωσης του κλάσματός της. (Η ταχύτητα δε της αντίδρασης, θα αυξηθεί, γιατί κινούνται πιο γρήγορα τα αντιδρώ-ντα μόρια, οπότε θα αποκατασταθεί γρηγορότερα η νέα Χ.Ι).




**β)** Αν ελαττωθεί ο όγκος, υπό σταθερή θερμοκρασία, οπότε κατ' επέκταση αυξηθεί η πίεση, πάλι βάσει της αρχής του Le Chatelier, η νέα Χ.Ι. θα είναι μετατοπισμένη προς την κατεύθυνση που θα τείνει να έχει μικρότερη πίεση, άρα και λιγότερα moles αερίων, δηλαδή προς τα δεξιά. Έτσι θα παραχθούν περισσότερα προϊόντα και να καταναλωθούν περισσότερα αντιδρώντα, οπότε θα αυξηθεί η απόδοση της αντίδρασης, ενώ η τιμή της $k_c$ παραμένει σταθερή. (Όσο δε για την ταχύτητα της αντίδρασης, αυξάνεται και εκείνη επειδή αυξάνονται οι συγκεντρώσεις (λόγω μείωσης του όγκου) των ουσιών που μετέχουν στην αντίδραση).




**γ)** Όταν αφαιρεθεί $H_2$, που είναι αντιδρών, λόγω της αρχής του Le Chatelier, το σύστημα θα οδηγηθεί προς την κατεύθυνση όπου παράγεται $H_2$, άρα προς τα αριστερά. Έτσι μειώνονται τα προϊόντα και αυξάνονται τα αντιδρώντα, δηλαδή προς τα αριστερά, με αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσης της αντίδρασης. Η τιμή της $k_c$ παραμένει σταθερή, διότι δεν μεταβλήθηκε η θερμοκρασία. (Όσο για την ταχύτητα της αντίδρασης, αφού αφαιρέσαμε αντιδρών, οι ενεργές κρούσεις μειώνονται, άρα θα μειωθεί η ταχύτητα της αντίδρασης).

**δ)** Η προσθήκη καταλύτη, δεν θα επηρεάσει την απόδοση αλλά ούτε και την τιμή της $k_c$. (Απλά θα αποκατασταθεί η νέα Χ.Ι. γρηγορότερα, οπότε θα αυξηθεί η ταχύτητα της αντίδρασης).

Στα επόμενα διαγράμματα, φαίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης και η μετατόπιση της Χ.Ι., σε κάθε περίπτωση όπου μεταβάλλεται καθ' ένας από τους παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η νέα θέση της Χ.Ι. λόγω της αρχής του Le Chatelier.

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠ

## ΣΤΑΘΕΡΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ $k_C$

Έστω η αμφίδρομη χημική αντίδραση :

$$\alpha A + \beta B \rightleftarrows \gamma \Gamma + \delta \Delta .$$

Έχει αποδειχθεί ότι το πηλίκο $\frac{[\Gamma]^{\gamma} \cdot [\Delta]^{\delta}}{[A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}}$, έχει σταθερή τιμή στην κατάσταση Χ.Ι. και υπό σταθερή θερμοκρασία. Με το σύμβολο $[A]^{\alpha}$, $[B]^{\beta}$,… συμβολίζουμε τις συγκεντρώσεις των **<u>αέριων ουσιών</u>** που μετέχουν στην αμφίδρομη αντίδραση, υψωμένες στον στοιχειομετρικό συντελεστή της αντίστοιχης ουσίας και ονομάζεται **δρώσα μάζα**. Το παραπάνω πηλίκο το ονομάζουμε σταθερά **χημικής ισορροπίας $k_c$**. Άρα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και σε κατάσταση χημική ισορροπίας, ισχύει :

$$k_c = \frac{[\Gamma]^{\gamma} \cdot [\Delta]^{\delta}}{[A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}} .$$

Να αναφέρουμε ότι στον αριθμητή του παραπάνω κλάσματος βάζουμε πάντα τις αέριες ουσίες που γράφονται στο δεξιό μέρος της αντίδρασης και στον παρανομαστή βάζουμε πάντα τις αέριες ουσίες που γράφονται στο αριστερό μέρος της αντίδρασης, ανεξαρτήτως της κατεύθυνση της αντίδρασης.

Η σταθερά της χημικής ισορροπίας $k_c$, εξαρτάται **ΜΟΝΟ** από την θερμοκρασία. Συγκεκριμένα :

- Όταν η μεταβολή της θερμοκρασίας μετατοπίζει την θέση της Χ.Ι. προς τα δεξιά, τότε αυξάνονται οι συγκεντρώσεις των προϊόντων, άρα μεγαλώνει η τιμή της $k_c$,
- Όταν η μεταβολή της θερμοκρασίας μετατοπίζει την θέση της Χ.Ι. προς τα αριστερά, τότε μειώνονται οι συγκεντρώσεις των προϊόντων, άρα μειώνεται και η τιμή της $k_c$.

Συνοπτικά η εξάρτηση της $k_c$ από την μεταβολή της θερμοκρασίας, φαίνεται στον παρακάτω πίνακα :

| Προς τα δεξιά αντίδραση | Χημική εξίσωση | Μεταβολή θερμοκρασίας | Μετατόπιση Χ.Ι. | Μεταβολή της $k_c$ |
|---|---|---|---|---|
| Ενδόθερμη ΔΗ>0 | $CaCO_{3(s)} \rightleftarrows CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$ ΔΗ=+158kJ | αύξηση | δεξιά | αύξηση |
| | | μείωση | αριστερά | μείωση |
| Εξώθερμη ΔΗ<0 | $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftarrows 2NH_{3(g)}$ ΔΗ=-92kJ | αύξηση | αριστερά | μείωση |
| | | μείωση | δεξιά | αύξηση |

**<u>Παρατηρήσεις :</u>**

- Οι μονάδες μέτρησης της $k_c$, εξαρτώνται από την εκάστοτε αμφίδρομη χημική αντίδραση, διότι εξαρτώνται από τις δρώσες μάζες και τους στοιχειομετρικούς συντελεστές που αλλάζουν από αντίδραση σε αντίδραση. Συνήθως, και χωρίς να είναι απόλυτα σωστό, παραλείπουμε τις μονάδες μέτρησης της $k_c$.

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

- Αν πολλαπλασιάσουμε τους στοιχειομετρικούς συντελεστές μιας χημικής εξίσωσης με έναν αριθμό κ, η νέα σταθερά χημικής ισορροπίας θα είναι ίση με $k'_c = (k_c)^{\kappa}$ .

- Στην περίπτωση πολύπλοκης αντίδρασης, δηλαδή αντίδρασης που πραγματοποιούνται σε πολλαπλά στάδια, αποδεικνύεται ότι : $k_c = k_{c1} \cdot k_{c2} \cdot \dots$ , όπου $k_{c1}$, $k_{c2}$,… είναι οι σταθερές Χ.Ι. των επιμέρους σταδίων.

- Επίσης, η τιμή της $k_c$ εξαρτάται και από την φορά της χημικής αντίδρασης. Π.χ. :

για την αντίδραση $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftarrows 2HI_{(g)}$, $k_c = \dfrac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]}$,

ενώ για την αντίδραση $2HI_{(g)} \rightleftarrows H_{2(g)} + I_{2(g)}$, $k'_c = \dfrac{[H_2]\cdot[I_2]}{[HI]^2} = \dfrac{1}{k_c}$.

- Μπορούμε να εκφράσουμε την τιμή της σταθεράς χημικής ισορροπίας, μόνο αν δίνεται η αντίδραση. Συγκεκριμένα, δεν μπορούμε να γράψουμε την σταθερά χημικής ισορροπίας για την αντίδραση που περιγράφει την σύνθεση του υδροϊωδίου από τα συστατικά του γιατί :

για την αντίδραση $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftarrows 2HI_{(g)}$, $k_c = \dfrac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]}$,

ενώ για την αντίδραση $\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}I_{2(g)} \rightleftarrows HI_{(g)}$, $k'_c = \dfrac{[HI]}{[H_2]^{1/2}\cdot[I_2]^{1/2}} = \sqrt{k_c}$ .

Η τιμή της σταθεράς χημικής ισορροπίας $k_c$, μας δείχνει πόσο μετατοπισμένη προς τα δεξιά ή προς τα αριστερά είναι η χημική ισορροπία. Αν η τιμή της **$k_c$ είναι σχετικά μεγάλη**, τότε παράγονται περισσότερα προϊόντα απ’ ότι αντιδρώντα και η χημική ισορροπία είναι **μετατοπισμένη περισσότερο προς τα δεξιά** και άρα τόσο **μεγαλύτερη είναι και η απόδοση** της αντίδρασης, ενώ αν τιμή της **$k_c$ είναι σχετικά μικρή**, τότε παράγονται περισσότερα αντιδρώντα απ’ ότι προϊόντα και η χημική ισορροπία είναι **μετατοπισμένη περισσότερο προς τα αριστερά** και άρα τόσο **μικρότερη είναι και η απόδοση** της αντίδρασης. Σε πολύ μεγάλες τιμές της $k_c$ μπορούμε να πούμε ότι η αντίδραση είναι σχεδόν πλήρως μετατοπισμένη προς μία πλευρά, άρα η αντίδραση μπορεί να θεωρηθεί ως μονόδρομη.

Όταν θέλουμε να συγκρίνουμε τις αποδόσεις δύο διαφορετικών αντιδράσεων με κριτήριο την $k_c$, θα πρέπει οι αντιδράσεις να είναι στην ίδια θερμοκρασία, της ίδιας μορφής. Π.χ. η αντίδραση Α + Β $\rightleftarrows$ Γ με $k_{c1}$=4 και η αντίδραση Δ + Ε $\rightleftarrows$ Ζ με $k_{c2}$=9. Η δεύτερη αντίδραση για τις ίδιες αρχικές $C_A$, $C_B$, $C_Γ$ και $C_Δ$ στις ίδιες συνθήκες, θα είναι περισσότερο μετατοπισμένη προς τα δεξιά λόγω μεγαλύτερης τιμής στην $k_c$.

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

## ΠΗΛΙΚΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ $Q_C$

Έστω η αμφίδρομη χημική αντίδραση :

$$\alpha A + \beta B \rightleftarrows \gamma \Gamma + \delta \Delta .$$

με σταθερά χημικής ισορροπίας ίση με $k_c = \frac{[\Gamma]^{\gamma} \cdot [\Delta]^{\delta}}{[A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}}$.

Πολλές φορές, αν δεν έχουμε πολλές πληροφορίες, είναι δύσκολο να μπορούμε να μαντέψουμε προς ποια κατεύθυνση θα κατευθυνθεί η αμφίδρομη αντίδραση. Σε τέτοιες περιπτώσεις χρησιμοποιούμε ένα νέο μέγεθος που ονομάζεται **πηλίκο αντίδρασης $Q_c$** και η σύγκρισή του με την $k_c$ μας δίνει την επιθυμητή πληροφορία. Συγκεκριμένα για την παραπάνω αμφίδρομη αντίδραση, το πηλίκο αντίδρασης ορίζεται ως :

$$Q_c = \frac{[\Gamma]^{\gamma} \cdot [\Delta]^{\delta}}{[A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}},$$

όπου, όμως, οι δρώσες μάζες στο πηλίκο αντίδρασης δεν μελετώνται στην κατάσταση χημικής ισορροπίας, όπως στην $k_c$, αλλά στην επιθυμητή χρονική στιγμή που μελετάμε.

Έτσι, αν :

- $Q_c=k_c$, τότε το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση Χ.Ι.
- $Q_c>k_c$, τότε το σύστημα ΔΕΝ βρίσκεται σε κατάσταση Χ.Ι. θα οδηγηθεί προς μια τέτοια κατεύθυνση όπου θα μικρύνει η $Q_c$, άρα πρέπει να καταναλωθούν τα προϊόντα με αποτέλεσμα την εξέλιξη της αμφίδρομης αντίδρασης προς τα αριστερά.
- $Q_c<k_c$, τότε το σύστημα ΔΕΝ βρίσκεται σε κατάσταση Χ.Ι. θα οδηγηθεί προς μια τέτοια κατεύθυνση όπου θα μεγαλώσει η $Q_c$, άρα πρέπει να παραχθούν προϊόντα με αποτέλεσμα την εξέλιξη της αμφίδρομης αντίδρασης προς τα δεξιά.

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ