

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ

Ερωτήσεις θεωρίας - Τύπου Α

ΕΡΩΤΗΣΗ 1. Σε κενό δοχείο εισάγεται μείγμα 2 mol A και 2 mol B, τα οποία αντιδρούν στους θ °C σύμφωνα με την αμφίδρομη χημική εξίσωση $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(g)$. Όταν σταθεροποιηθεί η συγκέντρωση του σώματος Γ , θα υπάρχουν στο δοχείο:

- α. ποσότητες μόνο από τα συστατικά A και Γ
- β. μόνο 2 mol Γ
- γ. ποσότητες μόνο από τα συστατικά B και Γ
- δ. ποσότητες από όλα τα συστατικά (A, B, και Γ)

Λύση

Σωστό το δ.

Δίνεται ότι η αντίδραση είναι αμφίδρομη, άρα φθάνει σε χημική ισορροπία.

ΕΡΩΤΗΣΗ 2. Το σύνολο των παραγόντων που μπορούν να επηρεάσουν τη θέση της χημικής ισορροπίας $3C_2H_2(g) \xrightleftharpoons{Fe} C_6H_6(g)$ $\Delta H > 0$ είναι:

- α. η πίεση και η θερμοκρασία
- β. οι συγκεντρώσεις C_2H_2 και C_6H_6
- γ. οι συγκεντρώσεις C_2H_2 και C_6H_6 , η πίεση και η θερμοκρασία
- δ. οι συγκεντρώσεις C_2H_2 και C_6H_6 , η μάζα του Fe, η πίεση και η θερμοκρασία

Λύση

Σωστό το γ.

Η πίεση είναι παράγοντας αφού υπάρχουν αέρια και $\Delta n \neq 0$.

Ο καταλύτης δεν είναι παράγοντας, δεν επηρεάζει τη θέση της ισορροπίας.

ΕΡΩΤΗΣΗ 3. Για την χημική ισορροπία $2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(s) + \Delta(g)$ η K_c ισούται με:

- α. $\frac{[\Gamma]^2 + [\Delta]}{[A]^2 + [B]}$
- β. $\frac{[\Gamma]^2 \cdot [\Delta]}{[A]^2 \cdot [B]}$
- γ. $\frac{[\Delta]}{[A]^2 + [B]}$
- δ. $\frac{[\Delta]}{[A]^2 \cdot [B]}$

Λύση

Σωστό το δ.

Η K_c δεν έχει αθροίσματα και δεν περιλαμβάνει τα καθαρά στερεά.

ΕΡΩΤΗΣΗ 4. Για την χημική ισορροπία $\text{PCl}_5(\ell) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\ell) + \text{Cl}_2(\text{g})$ η K_c ισούται με:

α. $K_c = \frac{[\text{PCl}_3] + [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]}$

β. $K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]}$

γ. $K_c = [\text{Cl}_2]$

δ. $K_c = \frac{[\text{PCl}_3]}{[\text{PCl}_5]}$

Λύση

Σωστό το γ.

Η K_c δεν έχει αθροίσματα και δεν περιλαμβάνει τα καθαρά υγρά.

ΕΡΩΤΗΣΗ 5. Δύο από τους παράγοντες που μπορεί με τη μεταβολή τους, να επηρεάσουν τη χημική ισορροπία $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ $\Delta H < 0$ είναι:

α. η ολική πίεση, με μεταβολή του όγκου του δοχείου, και η επιφάνεια επαφής του C

β. η θερμοκρασία και η ολική πίεση, με μεταβολή του όγκου του δοχείου

γ. η συγκέντρωση του H_2 και η προσθήκη καταλύτη

δ. η ποσότητα του C και η ολική πίεση, με μεταβολή του όγκου του δοχείου

Λύση

Σωστό το β.

Η μεταβολή της επιφάνειας επαφής δεν επηρεάζει τη συγκέντρωσή του, οπότε δεν επηρεάζει και τη θέση της ισορροπίας.

Οι καταλύτες δεν επηρεάζουν τη θέση της ισορροπίας. Επηρεάζουν μόνο την ταχύτητα με την οποία το σύστημα φθάνει στην ισορροπία.

Η μεταβολή της ποσότητας καθαρού στερεού δεν επηρεάζει τη συγκέντρωσή του, οπότε δεν επηρεάζει και τη θέση της ισορροπίας.

ΕΡΩΤΗΣΗ 6. Δύο από τους παράγοντες που μπορεί με τη μεταβολή τους, να επηρεάσουν τη χημική ισορροπία $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ είναι:

α. η ολική πίεση, με μεταβολή του όγκου του δοχείου και η συγκέντρωση CO_2

β. η θερμοκρασία και η ολική πίεση με μεταβολή του όγκου του δοχείου

γ. η θερμοκρασία και η συγκέντρωση του H_2

δ. η συγκέντρωση του CO και η προσθήκη καταλύτη

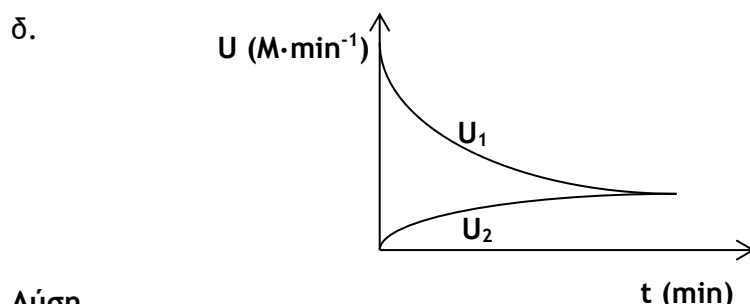
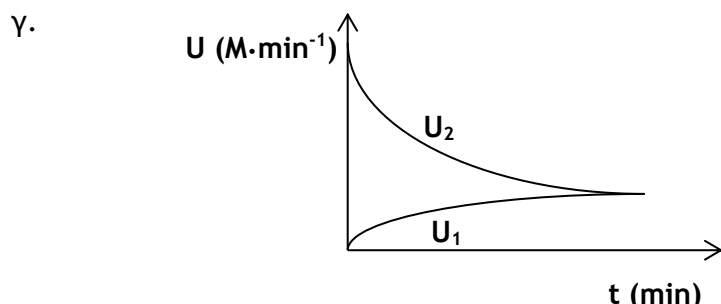
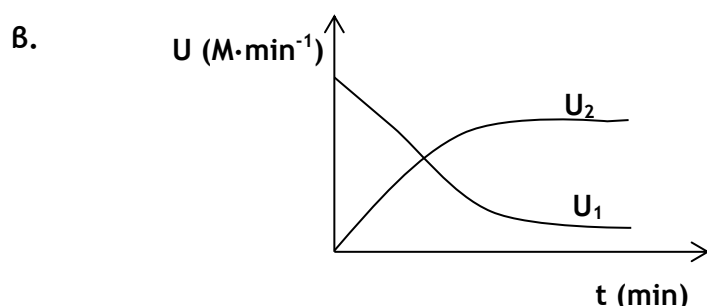
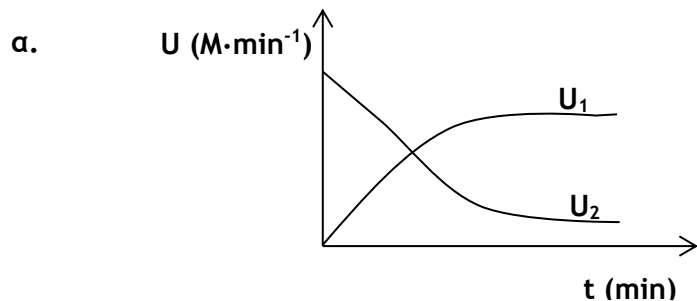
Λύση

Σωστό το γ.

Στη συγκεκριμένη αντίδραση η ολική πίεση δεν είναι παράγοντας της ισορροπίας γιατί το άθροισμα των συντελεστών των αερίων αντιδρώντων είναι ίσο με το άθροισμα των συντελεστών των αερίων προϊόντων ($\Delta n = 0$).

Οι καταλύτες δεν επηρεάζουν τη θέση της ισορροπίας.

ΕΡΩΤΗΣΗ 7. Σε κενό δοχείο εισάγουμε ισομοριακό μείγμα SO_3 και SO_2 , σε κατάλληλη θερμοκρασία. Μετά από χρόνο t , το σύστημα φθάνει σε χημική ισορροπία $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons[U_2]{U_1} 2\text{SO}_3(\text{g})$. Το διάγραμμα $υ = f(t)$, που αποδίδει σωστά τις ταχύτητες των αντίθετων αντιδράσεων είναι το:



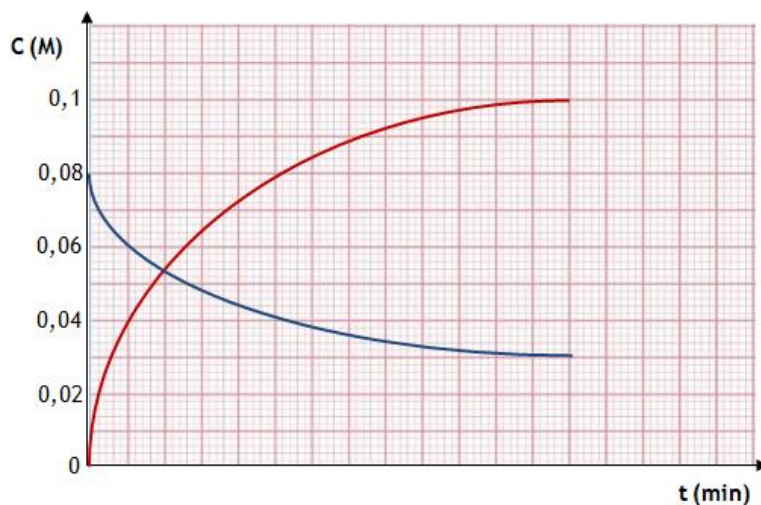
Λύση

Σωστό το γ.

Στην ισορροπία οι ταχύτητες των αντίθετων αντιδράσεων γίνονται ίσες.

Αρχικά στο δοχείο δεν υπάρχει καθόλου O_2 , άρα στην αρχή λαμβάνει χώρα μόνο η προς τα αριστερά αντίδραση με ταχύτητα U_2 , η οποία είναι μέγιστη στην αρχή και μειώνεται συνεχώς, μέχρι τη στιγμή που εξισώνεται με την U_1 . Αντίθετα, η αρχική ταχύτητα U_1 είναι μηδενική και αυξάνεται συνεχώς, μέχρι τη στιγμή που θα εξισωθεί με την U_2 , οπότε δεν μεταβάλλεται πλέον.

ΕΡΩΤΗΣΗ 8. Ποια η τιμή της σταθεράς χημικής ισορροπίας K_c για την αντίδραση $A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$; Δίνεται το διάγραμμα με τις καμπύλες αντίδρασης.



- α. $\frac{1}{3}$
- β. $\frac{0,1}{0,03}$
- γ. $\frac{0,03}{0,1^2}$
- δ. $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Λύση

Σωστό το α.

Από το διάγραμμα βρίσκουμε ότι στην ισορροπία έχουμε $[B]=0,1 \text{ M}$ και $[A] = 0,03 \text{ M}$.

Η K_c δεν έχει μονάδες και δίνεται από τη σχέση $K_c = \frac{[B]^2}{[A]} = \frac{0,1^2}{0,03} = \frac{0,01}{0,03} = \frac{1}{3}$.

ΕΡΩΤΗΣΗ 9. Σε δοχείο περιέχονται SO_3 , SO_2 και O_2 σε ισορροπία σύμφωνα με τη χημική εξίσωση: $2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(g)$. Με τη προσθήκη καταλύτη:

- α. αυξάνεται η απόδοση της αντίδρασης
- β. αυξάνεται περισσότερο η ταχύτητα της προς τα δεξιά αντίδρασης
- γ. η θέση της ισορροπίας μετατοπίζεται προς τα προϊόντα
- δ. αυξάνονται εξίσου οι ταχύτητες των αντίθετων αντιδράσεων

Λύση

Σωστό το δ.

Ο καταλύτης αυξάνει εξίσου τις ταχύτητες των αντίθετων αντιδράσεων, και γι' αυτό δεν επηρεάζει τη θέση της ισορροπίας.

ΕΡΩΤΗΣΗ 10. Σε δοχείο σταθερού όγκου περιέχονται CO , O_2 και CO_2 σε ισορροπία σύμφωνα με τη χημική εξίσωση $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons[U_2]{U_1} 2\text{CO}_2(\text{g})$. Από

τα δεδομένα αυτά προκύπτει ότι:

- η αντίδραση είναι ενδόθερμη
- η ταχύτητα U_1 ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας
- η θέση της ισορροπίας μετατοπίζεται προς τα προϊόντα, με την αύξηση της θερμοκρασίας
- η ταχύτητα U_2 της προς αριστερά αντίδρασης ελαττώνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας

Λύση

Σωστό το δ.

Από την χημική κινητική γνωρίζουμε ότι η ταχύτητα κάθε αντίδρασης ελαττώνεται με την μείωση της θερμοκρασίας.

ΕΡΩΤΗΣΗ 11. Σε δοχείο μεταβλητού όγκου περιέχονται Cl_2 , O_2 , H_2O και HCl σε ισορροπία σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



Η θέση της χημικής ισορροπίας είναι δυνατό να μη μετατοπιστεί:

- με αύξηση της πίεσης, με μεταβολή του όγκου του δοχείου, σε συνδυασμό με απομάκρυνση κατάλληλης ποσότητας Cl_2
- με προσθήκη ποσότητας Cl_2 και σε συνδυασμό με ταυτόχρονη προσθήκη κατάλληλης ποσότητας O_2
- με προσθήκη αφυδατικού μέσου
- με προσθήκη αφυδατικού μέσου σε συνδυασμό με κατάλληλη μείωση της θερμοκρασίας

Λύση

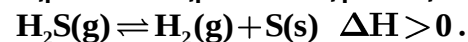
Σωστό το β.

Η αύξηση της πίεσης, καθώς και η αφαίρεση προϊόντος μετατοπίζουν την ισορροπία προς τα προϊόντα.

Το αφυδατικό θα απομακρύνει νερό, άρα η αντίδραση θα μετατοπιστεί προς τα προϊόντα.

Το αφυδατικό, καθώς και η μείωση της θερμοκρασίας μετατοπίζουν την ισορροπία προς τα προϊόντα.

ΕΡΩΤΗΣΗ 12. Σε δοχείο μεταβλητού όγκου εισάγονται 0,4 mol H_2S και 0,3 mol H_2 . Σε κατάλληλες συνθήκες, διατηρώντας σταθερή την θερμοκρασία, το χημικό σύστημα καταλήγει στη χημική ισορροπία:



- η προσθήκη στερεού θείου μετατοπίζει τη θέση της χημικής ισορροπίας προς τ' αριστερά
- η ελάττωση της θερμοκρασίας, διατηρώντας σταθερό τον όγκο του δοχείου, ελαττώνει την ποσότητα του θείου
- η αύξηση της θερμοκρασίας, διατηρώντας σταθερό τον όγκο του δοχείου, ελαττώνει την ποσότητα του θείου
- η ελάττωση του όγκου, διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία, μετατοπίζει τη θέση της χημικής ισορροπίας προς τα αντιδρώντα

Λύση

Σωστό το β.

Η μεταβολή της ποσότητας καθαρού στερεού δεν μεταβάλλει τη συγκέντρωσή του και συνεπώς, δεν επηρεάζει τη θέση της ισορροπίας.

Η αύξηση της θερμοκρασίας θα μετατοπίσει την ισορροπία στην ενδόθερμη πλευρά, δηλαδή στα προϊόντα, άρα η ποσότητα του θείου θα αυξηθεί.

Η ελάττωση του όγκου μειώνει τη πίεση, όμως δεν μετατοπίζει την ισορροπία γιατί δεν υπάρχει μεταβολή των mol των αερίων μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων (1 mol αερίου αντιδρώντος δίνει 1 mol αερίου προϊόντος).

ΕΡΩΤΗΣΗ 13. Σε κλειστό δοχείο εισάγουμε, NH_3 , η οποία σε κατάλληλες συνθήκες διασπάται σύμφωνα με την εξίσωση :
 $2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -92 \text{ kJ}$. Η αύξηση της θερμοκρασίας:

- α. αυξάνει την απόδοση
- β. αυξάνει τη ταχύτητα U_2 της προς τ' αριστερά αντίδρασης
- γ. αυξάνει τη K_c
- δ. μετατοπίζει την ισορροπία προς τα προϊόντα

Λύση

Σωστό το β.

Η ταχύτητα κάθε αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Η αύξηση της θερμοκρασίας μετατοπίζει την ισορροπία προς τα αντιδρώντα, άρα μειώνει την K_c και την απόδοση.

ΕΡΩΤΗΣΗ 14. Σε κλειστό κενό δοχείο εισάγεται ισομοριακό μείγμα N_2 και O_2 . Σε κατάλληλες συνθήκες αντιδρούν και φθάνουν στην ισορροπία:



Η μείωση της θερμοκρασίας:

- α. αυξάνει τη K_c
- β. αυξάνει τη ολική πίεση
- γ. αυξάνει τη συγκέντρωση του NO
- δ. αυξάνει τη συγκέντρωση του N_2

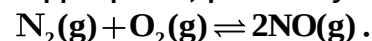
Λύση

Σωστό το δ.

Η αντίδραση είναι ενδόθερμη, με τη μείωση της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίζεται προς τ' αριστερά, οπότε αυξάνει η $[\text{N}_2]$.

Για τον ίδιο λόγο, η K_c και η $[\text{NO}]$ μειώνονται. Επίσης, ελαττώνεται και η ολική πίεση αφού $\Delta n = 0$ και η θερμοκρασία μικραίνει.

ΕΡΩΤΗΣΗ 15. Σε ποια από τις ακόλουθες περιπτώσεις, διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία, μετατοπίζεται προς τα προϊόντα η ισορροπία



- α) προσθέτουμε στο δοχείο αέρα
- β) αυξάνουμε τον όγκο του δοχείου
- γ) μειώνουμε τον όγκο του δοχείου
- δ) προσθέτουμε αέριο ήλιο στο δοχείο

Λύση

Σωστό το α.

Ο αέρας περιέχει N_2 και O_2 , συνεπώς αυξάνονται οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα προϊόντα.

Επειδή $\Delta n = 0$ οι μεταβολές της πίεσης δεν επηρεάζουν τη θέση της ισορροπίας.

Η προσθήκη αερίου ηλίου, ουδέτερο αέριο, δεν μεταβάλλει τις συγκεντρώσεις των αερίων που συμμετέχουν στο χημικό σύστημα, άρα δεν μετατοπίζει τη θέση της ισορροπίας.

ΕΡΩΤΗΣΗ 16. Σε δοχείο σταθερού όγκου 1 L περιέχονται 2 mol A, 1 mol B και 3 mol Γ σε ισορροπία, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση, $A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(g)$ $\Delta H > 0$. Αν αυξήσουμε τη θερμοκρασία, τότε όταν αποκατασταθεί η νέα Χ.Ι. η συγκέντρωση του A μπορεί να είναι:

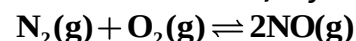
- α. 2 M
- β. 2,5 M
- γ. 1,5 M
- δ. 0,9 M

Λύση

Σωστό το γ.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία θα μετατοπισθεί προς τα προϊόντα, αφού η αντίδραση είναι ενδόθερμη. Συνεπώς θα καταναλωθεί A, οπότε $[A]' < 2 \text{ M}$. Στο δοχείο περιέχεται 1 mol B που δεν μπορεί να καταναλωθεί πλήρως, αφού το σύστημα φθάνει σε νέα ισορροπία. Επειδή το A έχει ίδιο συντελεστή με το B, υποχρεωτικά θα καταναλωθεί ποσότητα $A < 1 \text{ M}$, οπότε απορρίπτεται η επιλογή δ.

ΕΡΩΤΗΣΗ 17. Σε κενό δοχείο μεταβλητού όγκου εισάγεται ισομοριακό μείγμα N_2 και O_2 . Σε κατάλληλες συνθήκες αντιδρούν και φθάνουν στην ισορροπία:



Η απόδοση της αντίδρασης, υπό σταθερή θερμοκρασία:

- α. αυξάνεται με προσθήκη ποσότητας NO
- β. αυξάνεται με προσθήκη ποσότητας N_2
- γ. αυξάνεται με αύξηση του όγκου του δοχείου
- δ. αυξάνεται με μείωση του όγκου του δοχείου

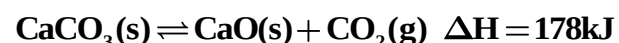
Λύση

Σωστό το β.

Η προσθήκη αντιδρώντος N_2 αυξάνει τη συγκέντρωσή του και, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, μετατοπίζει την ισορροπία προς τα προϊόντα, άρα ο αριθμητής του κλάσματος της απόδοσης αυξάνεται. Λόγω της προσθήκης, το N_2 είναι σε περίσσεια, άρα η απόδοση πρέπει να βασιστεί στο O_2 που η αρχική ποσότητά του δεν άλλαξε, συνεπώς ο παρονομαστής του κλάσματος της απόδοσης μένει ίδιος. Επομένως, η απόδοση αυξάνεται.

Η ολική πίεση δεν είναι παράγοντας της συγκεκριμένης ισορροπίας, αφού $\Delta n = 0$.

ΕΡΩΤΗΣΗ 18. Σε δοχείο όγκου 1 L εισάγεται 0,1 mol $CaCO_3$. Το δοχείο θερμαίνεται στους 350 °C, οπότε αρχίζει η διάσπασή του. Κάποια στιγμή το σύστημα φθάνει σε ισορροπία, για την οποία ισχύει $K_c = 2 \cdot 10^{-3}$.



Στην ισορροπία:

- α. η συγκέντρωση του CO_2 είναι $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
- β. αν αυξήσουμε τη θερμοκρασία η απόδοση θα αυξηθεί
- γ. αν το δοχείο είχε όγκο 10 L η απόδοση θα ήταν μεγαλύτερη
- δ. ισχύουν όλα τα προηγούμενα

Λύση

Σωστό το δ.

Ισχύει $K_c = [\text{CO}_2]$, αφού τα καθαρά στερεά δεν συμμετέχουν στο νόμο της χημικής ισορροπίας.

Με αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα προϊόντα, αφού η αντίδραση είναι ενδόθερμη, συνεπώς, αυξάνεται η απόδοσή της.

Σε δοχείο 1 L παράγονται $n = [\text{CO}_2] \cdot V = 2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 1 \text{ L} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol CO}_2$, ενώ σε

δοχείο 10 L θα παραχθούν $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2$, άρα θα αυξηθεί η απόδοση.

ΕΡΩΤΗΣΗ 19. Σε κλειστό κατακόρυφο δοχείο με μετακινούμενο αβαρές έμβολο σε σταθερή θερμοκρασία, έχει αποκατασταθεί η ισορροπία $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ $\Delta H > 0$. Η μείωση της θερμοκρασίας:

α. ελαττώνει την χωρητικότητα του δοχείου

β. αυξάνει τη K_c

γ. ελαττώνει την ολική πίεση

δ. αυξάνει τη ταχύτητα προς τ' αριστερά

Λύση

Σωστό το α.

Η ολική πίεση στο δοχείο δεν μεταβάλλεται λόγω του εμβόλου και παραμένει πάντα σε ισορροπία με την εξωτερική πίεση. Επίσης, τα ολικά mol αερίων δεν μεταβάλλονται επειδή $\Delta n = 0$. Από την καταστατική εξίσωση $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ γίνεται φανερό ότι η μείωση της θερμοκρασίας προκαλεί μείωση του όγκου του δοχείου.

ΕΡΩΤΗΣΗ 20. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές (Σ) ή λανθασμένες (Λ).

α. Στη χημική ισορροπία συνεχίζεται ο σχηματισμός προϊόντων.

β. Στη κατάσταση ισορροπίας οι ποσότητες όλων των συστατικών είναι ίσες μεταξύ τους.

γ. Κάθε χημική αντίδραση, σε σταθερή θερμοκρασία, έχει σταθερή απόδοση.

δ. Σε δοχείο προσθέτουμε ποσότητα NH_3 και H_2 και θερμαίνουμε σε κατάλληλη θερμοκρασία, οπότε αρχίζει να εξελίσσεται η αμφίδρομη αντίδραση που περιγράφει η χημική εξίσωση $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$. Λίγο πριν την κατάσταση ισορροπίας η ταχύτητα προς τα δεξιά είναι λίγο μεγαλύτερη από την ταχύτητα προς τ' αριστερά.

Λύση

α. Σ. Βέβαια, στη μονάδα του χρόνου όσα μόρια προϊόντων σχηματίζονται τόσα ακριβώς καταναλώνονται στην αντίθετη πορεία, οπότε δεν παρατηρείται μεταβολή στις ποσότητες αντιδρώντων και προϊόντων. Το σύστημα είναι σε δυναμική ισορροπία.

β. Λ. Οι ποσότητες αντιδρώντων και προϊόντων παραμένουν σταθερές, και όχι απαραίτητα ίσες μεταξύ τους.

γ. Λ. Η απόδοση της χημικής αντίδρασης επηρεάζεται εκτός από τη θερμοκρασία και από άλλους παράγοντες, όπως η αρχική αναλογία των mol των αντιδρώντων, η μεταβολή της συγκέντρωσης αντιδρώντος ή προϊόντος και η μεταβολή πίεσης (υπό τις γνωστές προϋποθέσεις).

δ. Λ. Το αντίστροφο. Η προς τα δεξιά αντίδραση έχει αρχική ταχύτητα μηδενική, αφού στο δοχείο δεν υπάρχει N_2 και αυξάνεται σταδιακά μέχρι να γίνει ίση με την ταχύτητα της προς τα αριστερά αντίδρασης.

ΕΡΩΤΗΣΗ 21. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν γράφοντας δίπλα στο γράμμα που αντιστοιχεί σε κάθε πρόταση τη λέξη Σωστό, αν η πρόταση είναι σωστή ή Λάθος, αν η πρόταση είναι λανθασμένη.

α. Αν αυξήσουμε τη θερμοκρασία μιας εξώθερμης ισορροπίας, τότε θα αυξηθεί η ταχύτητα τόσο της προς τα δεξιά, όσο και της προς τ' αριστερά αντίδρασης.

β. Στην ισορροπία $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$ αν αυξηθεί ο όγκος του δοχείου, σε σταθερή θερμοκρασία, οι συγκεντρώσεις παραμένουν σταθερές.

γ. Για μεγαλύτερη απόδοση στην παραγωγή υδρογόνου με βάση την αμφίδρομη αντίδραση $CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g)$ $\Delta H > 0$ θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε υψηλή θερμοκρασία και χαμηλή πίεση.

δ. Στην ισορροπία $2H_2O(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + O_2(g)$ διπλασιάζουμε τον όγκο του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία. Στην νέα ισορροπία η ολική πίεση θα είναι η μισή της αρχικής.

Λύση

α. Σ. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τη ταχύτητα κάθε αντίδρασης. Βέβαια, αφού η αντίδραση είναι εξώθερμη η αύξηση της θερμοκρασίας θα αυξήσει περισσότερο την ταχύτητα της ενδόθερμης κατεύθυνσης, δηλαδή της προς τα αριστερά αντίδρασης.

β. Λ. Η αύξηση του όγκου συνεπάγεται μείωση της πίεσης, μόνο που η μεταβολή της πίεσης δεν μετατοπίζει τη θέση της ισορροπίας επειδή $\Delta n = 0$. Εντούτοις, οι συγκεντρώσεις μειώνονται λόγω αύξησης του όγκου του δοχείου.

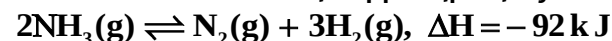
γ. Σ. Η αντίδραση είναι ενδόθερμη, άρα ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, σε χαμηλή πίεση η ισορροπία μετατοπίζεται προς την πλευρά που σχηματίζονται τα περισσότερα mol αερίων, δηλαδή τα προϊόντα.

δ. Λ. Λόγω διπλασιασμού του όγκου, αρχικά, η ολική πίεση πέφτει στο μισό. Όμως, η μείωση της πίεσης οδηγεί την αντίδραση προς την κατεύθυνση που σχηματίζονται περισσότερα mol (προϊόντα).

Έτσι, η ολική πίεση αυξάνεται κάπως και στη νέα ισορροπία θα ισχύει

$$P_{2ης, \text{ X.I.}} > \frac{P_{1ης, \text{ X.I.}}}{2}.$$

ΕΡΩΤΗΣΗ 22. Δίνεται η θερμοχημική εξίσωση



Σε κενό κλειστό δοχείο εισάγουμε άζωτο, υδρογόνο και 4 mol αμμωνίας και θερμαίνουμε στους θ °C. Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας στους θ °C στο δοχείο βρέθηκαν 6 mol αμμωνίας. Το σύστημα οδηγήθηκε προς τα αριστερά και κατέληξε σε ισορροπία επειδή

α. ελαττώθηκε η θερμοκρασία.

β. η ποσότητα του H_2 ήταν περισσότερη της NH_3 .

γ. Στην αρχική κατάσταση ίσχυε $Q_c > K_c$.

δ. αυξήθηκε ο όγκος του δοχείου.

Λύση

Σωστό είναι το γ.

Ερωτήσεις θεωρίας - Τύπου Β

ΕΡΩΤΗΣΗ 1. Σε κενό δοχείο προστίθενται τα σώματα Α και Β. Σε κατάλληλες συνθήκες τα Α και Β αντιδρούν, οπότε αρχίζει ο σχηματισμός του προϊόντος Γ. Μετά από 4 ώρες διαπιστώνεται ότι οι συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων είναι $[A] = 0,5 \text{ M}$, $[B] = 0,5 \text{ M}$ και $[Γ] = 2 \text{ M}$. Με τα δεδομένα αυτά μπορείτε να χαρακτηρίσετε την αντίδραση ως μονόδρομη ή αμφίδρομη;

Λύση

Όχι, γιατί δεν γνωρίζουμε αν οι ποσότητες αντιδρώντων και προϊόντων έχουν σταθεροποιηθεί στις τιμές αυτές ή εξακολουθούν να μεταβάλλονται.

Αν έχουν σταθεροποιηθεί τότε η αντίδραση είναι αμφίδρομη, αφού συνυπάρχουν όλα τα αντιδρώντα και τα προϊόντα.

Αν μεταβάλλονται πρέπει να εξετάσουμε τι θα ισχύει όταν θα σταθεροποιηθούν.

Αν συνυπάρχουν όλα τα αντιδρώντα με τα προϊόντα, θα είναι αμφίδρομη.

Αν κάποιο από τα αντιδρώντα έχει καταναλωθεί πλήρως, θα είναι μονόδρομη.

ΕΡΩΤΗΣΗ 2. Σε κλειστό δοχείο σταθερού όγκου σε κατάλληλες συνθήκες εισάγεται σκόνη άνθρακα C και στη συνέχεια διαβιβάζεται ποσότητα O_2 . Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας που προκύπτει συνυπάρχουν στο δοχείο σκόνη άνθρακα, οξυγόνο και το προϊόν της αντίδρασης μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Στη συνέχεια προστίθεται επιπλέον ποσότητα O_2 , χωρίς μεταβολή όγκου και θερμοκρασίας. Να εξηγήσετε πως μεταβάλλονται οι ποσότητες των σωμάτων.

Λύση

Έχει αποκατασταθεί η ισορροπία $2C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$. Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η προσθήκη επιπλέον ποσότητας O_2 οδηγεί την ισορροπία προς τα προϊόντα. Ως εκ τούτου, η ποσότητα του άνθρακα μειώνεται και του CO αυξάνεται. Αν η ποσότητα του O_2 στην αρχική ισορροπία ήταν α mol και προστέθηκαν β mol τότε στη νέα ισορροπία η ποσότητα του O_2 θα είναι μεγαλύτερη από α mol και μικρότερη από (α+β) mol (το σύστημα μετατοπίζεται με τρόπο που τείνει να αναιρέσει την μεταβολή χωρίς όμως να την αναιρεί πλήρως).

ΕΡΩΤΗΣΗ 3. Σε δοχείο σταθερού όγκου εισάγονται ποσότητες των Α και Β και λαμβάνει χώρα η αντίδραση $A(g) + B(g) \rightleftharpoons Γ(g)$. Για την αντίδραση αυτή έγιναν μετρήσεις για τα ίδια αρχικά mol και βρέθηκε ότι έχει απόδοση $\alpha_1 = 0,50$ στους 200°C και $\alpha_2 = 0,36$ στους 600°C . Η αντίδραση αυτή είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη;

Λύση

Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η αύξηση της θερμοκρασίας μετατοπίζει την ισορροπία προς την ενδόθερμη κατεύθυνση.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, αφού η απόδοση μειώθηκε, η αύξηση της θερμοκρασίας μετατόπισε την ισορροπία προς τα αντιδρώντα.

Άρα, προς τα αντιδρώντα είναι η ενδόθερμη κατεύθυνση και η αντίδραση, όπως είναι γραμμένη, είναι εξώθερμη.

ΕΡΩΤΗΣΗ 4. Να αιτιολογήσετε τις παρακάτω προτάσεις:

α. Σε δοχείο εισάγονται α mol A και β mol B και σε κατάλληλες συνθήκες λαμβάνει χώρα η αντίδραση $A(s) + B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(g) + \Delta(s)$. Τα συνολικά mol που υπάρχουν στο δοχείο μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας είναι περισσότερα από τα αρχικά.

β. Αύξηση του όγκου του δοχείου μέσα στο οποίο έχουμε την χημική ισορροπία $\text{COCl}_2(g) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{Cl}_2(g)$, υπό σταθερή θερμοκρασία, μετατοπίζει τη θέση της ισορροπίας προς τα προϊόντα.

γ. Η απόδοση της ενδόθερμης αντίδρασης $\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$ αυξάνεται, όταν η διάσπαση γίνεται σε υψηλή θερμοκρασία και σε χαμηλή πίεση.

Λύση

α. Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης προκύπτει ότι για από 2 mol αντιδρώντων σχηματίζονται 3 mol προϊόντων. Άρα, τα συνολικά mol αυξάνονται κατά την εξέλιξη της αντίδρασης.

β. Η αύξηση του όγκου του δοχείου οδηγεί σε μείωση της πίεσης. Αυτό, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier οδηγεί την ισορροπία προς την κατεύθυνση που σχηματίζονται περισσότερα mol αερίων, άρα προς τα προϊόντα.

γ. Η αύξηση της θερμοκρασίας, με βάση την αρχή Le Chatelier, οδηγεί στην ενδόθερμη κατεύθυνση. Η συγκεκριμένη αντίδραση είναι ενδόθερμη, άρα θα μετατοπιστεί προς τα προϊόντα, οπότε θα αυξηθεί η απόδοσή της. Η μείωση της πίεσης, με βάση την αρχή Le Chatelier, οδηγεί στην κατεύθυνση που σχηματίζονται περισσότερα mol αερίων, άρα στα προϊόντα.

Συνεπώς, και οι δύο συνθήκες ευνοούν την μετατόπιση της χημικής ισορροπίας προς τα προϊόντα και την αύξηση της απόδοσης.

ΕΡΩΤΗΣΗ 5. Σε δοχείο όγκου V στους $\theta^\circ\text{C}$ έχει αποκατασταθεί η ισορροπία $\text{PCl}_5(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$ και η συνολική πίεση είναι P. Διπλασιάζουμε τον όγκο του δοχείου διατηρώντας σταθερή την θερμοκρασία στους $\theta^\circ\text{C}$. Να εξηγήσετε γιατί στη νέα ισορροπία, για τη συνολική πίεση P' θα ισχύει $P > P' > \frac{P}{2}$.

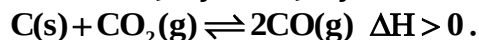
Λύση

Διπλασιάζοντας τον όγκο του δοχείου η πίεση γίνεται άμεσα $\frac{P}{2}$. Λόγω της μείωσης της πίεσης που προκαλέσαμε, η αντίδραση αρχίζει να μετατοπίζεται προς τα περισσότερα mol, με αποτέλεσμα να προκαλείται μια μικρή αύξηση της πίεσης.

Συνεπώς, στην ισορροπία η πίεση θα είναι λίγο μεγαλύτερη της $\frac{P}{2}$, οπότε θα ισχύει

$$P > P' > \frac{P}{2}.$$

ΕΡΩΤΗΣΗ 6. Σε κενό δοχείο όγκου V εισάγονται κόκκοι C και αέριο CO_2 . Σε κατάλληλες συνθήκες αποκαθίσταται ισορροπία



Στο χημικό σύστημα που βρίσκεται σε ισορροπία κάνουμε τις μεταβολές που περιγράφονται στη στήλη I. Να αντιστοιχίσετε τις μεταβολές της στήλης I με τις συνέπειες που προκαλούν στην σταθερά K_c (στήλη II) και την ποσότητα του παραγόμενου CO (στήλη III).

ΣΤΗΛΗ I	ΣΤΗΛΗ II	ΣΤΗΛΗ III
ΕΙΔΟΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ	K_c	n_{CO}
1. Ελάττωση θερμοκρασίας	α. Ίδια	Κ. Ίδια
2. Ελάττωση όγκου δοχείου	β. Αυξάνεται	Λ. Αυξάνονται
3. Προσθήκη καταλύτη	γ. Μειώνεται	Μ. Μειώνονται
4. Εισαγωγή C με μορφή σκόνης		
5. Προσθήκη ποσότητας CO_2		

Λύση

Η K_c εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία.

1. Με την ελάττωση της θερμοκρασίας η ισορροπία πηγαίνει προς την εξώθερμη κατεύθυνση, δηλαδή προς τα αντιδρώντα.

Συνεπώς: Ελάττωση θερμοκρασίας $\rightarrow$ Μειώνεται η $K_c \rightarrow$ Μείωση mol CO (1-γ-Μ)

2. Με την ελάττωση του όγκου η πίεση αυξάνεται, οπότε η ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση που σχηματίζονται τα λιγότερα mol αερίων, δηλαδή προς τα αντιδρώντα.

Συνεπώς: Ελάττωση όγκου δοχείου $\rightarrow$ Ίδια $K_c \rightarrow$ Μείωση mol CO (2-α-Μ)

3. Ο καταλύτης δεν επηρεάζει τη θέση της ισορροπίας, μόνο την ταχύτητα αποκατάστασής της.

Συνεπώς: Προσθήκη καταλύτη $\rightarrow$ Ίδια $K_c \rightarrow$ ίδια mol CO (3-α-Κ)

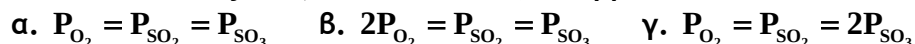
4. Η προσθήκη στερεού C δεν μεταβάλλει τη συγκέντρωσή αντιδρώντων και προϊόντων, άρα δεν μεταβάλλει τη θέση της ισορροπίας.

Συνεπώς: Εισαγωγή C με μορφή σκόνης $\rightarrow$ Ίδια $K_c \rightarrow$ ίδια mol CO (4-α-Κ)

5. Η προσθήκη ποσότητας CO_2 αυξάνει τη συγκέντρωσή του, άρα η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα προϊόντα.

Συνεπώς: Προσθήκη ποσότητας $CO_2 \rightarrow$ Ίδια $K_c \rightarrow$ Αύξηση mol CO (5-α-Λ)

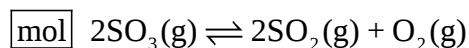
ΕΡΩΤΗΣΗ 7. Σε κλειστό κενό δοχείο όγκου V εισάγουμε SO_3 . Θερμαίνουμε στους $\theta^\circ C$, οπότε το SO_3 διασπάται με απόδοση 50% σύμφωνα με τη χημική εξίσωση : $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$. Για την πίεση που ασκεί κάθε συστατικό στους $\theta^\circ C$, στο δοχείο στην ισορροπία ισχύει



Να επιλέξετε τη σωστή απάντηση και να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

Λύση

Σωστό είναι το β.



Αρχ. n - -

Αντ. 2x - -

Παρ. - 2x x

Χ.Ι. n - 2x 2x x

Έχουμε : $\alpha = 0,5 \Rightarrow \frac{2x}{n} = 0,5 \Rightarrow n = 4x$.

Συνεπώς, $n_{\text{O}_2} = x \text{ mol}$ και $n_{\text{SO}_3} = n_{\text{SO}_2} = 2x \text{ mol} = 2n_{\text{O}_2}$.

Στην ίδια θερμοκρασία και ίδιο όγκο η αναλογία mol είναι και αναλογία πιέσεων για τα αέρια σώματα. Έτσι ισχύει : $n_{\text{SO}_3} = n_{\text{SO}_2} = 2x \text{ mol} = 2n_{\text{O}_2} \Rightarrow P_{\text{SO}_2} = P_{\text{SO}_3} = 2P_{\text{O}_2}$.

ΕΡΩΤΗΣΗ 8. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

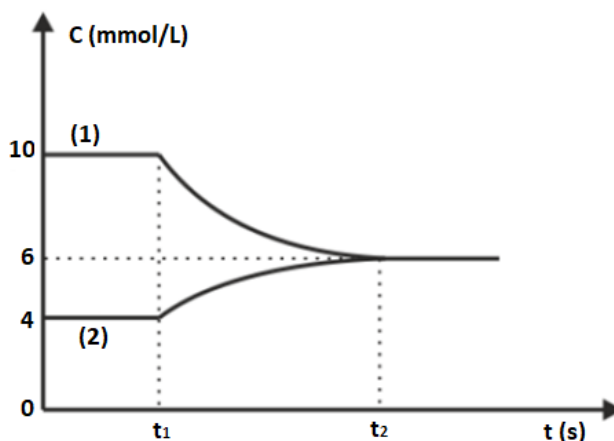


Όπως φαίνεται και στο διπλανό διάγραμμα, τη στιγμή t_1 μεταβάλλουμε απότομα έναν παράγοντα από αυτούς που επηρεάζουν τη θέση της χημικής ισορροπίας. Τη στιγμή t_2 αποκαθίσταται νέα ισορροπία.

Να εξηγήσετε

α. Ποιος παράγοντας άλλαξε;

β. Πώς μεταβλήθηκε;



Λύση

α. Απότομη μεταβολή του όγκου συνεπάγεται ταυτόχρονη και σχεδόν ακαριαία αύξηση ή μείωση της συγκέντρωσης και των δύο αερίων σωμάτων και κατόπιν σταδιακή μετάβαση στην νέα θέση χημικής ισορροπίας. Στο διάγραμμα δεν απεικονίζεται κάτι τέτοιο.

Απότομη μεταβολή της συγκέντρωσης ενός συστατικού συνεπάγεται σχεδόν ακαριαία αύξηση ή μείωση της συγκέντρωσης του αερίου συστατικού που προστέθηκε ή αφαιρέθηκε και κατόπιν σταδιακή μετάβαση στην νέα θέση χημικής ισορροπίας. Ούτε κάτι τέτοιο παρατηρείται στο διάγραμμα.

Συνεπώς, ο παράγοντας που μεταβλήθηκε είναι η θερμοκρασία.

Παρατηρούμε ότι η μείωση της συγκέντρωσης που δείχνει η καμπύλη (1) είναι διπλάσια της αύξησης που δείχνει η καμπύλη (2).

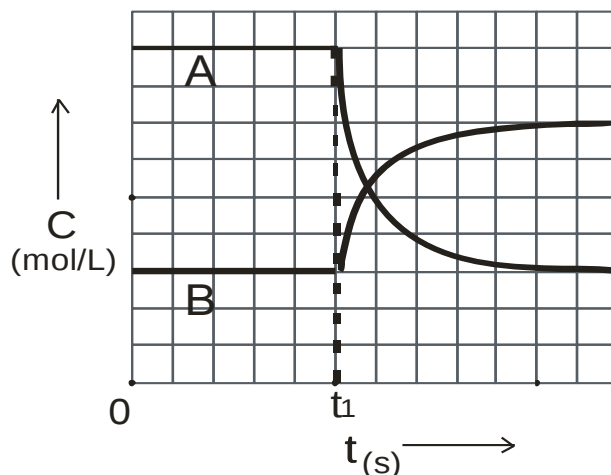
Δεδομένου ότι το NO_2 έχει διπλάσιο συντελεστή από το N_2O_4 στην αντίδραση, συνάγεται ότι η καμπύλη (1) αντιστοιχεί στο NO_2 , ενώ

η καμπύλη (2) στο N_2O_4 . Επιπλέον παρατηρούμε ότι το NO_2 μειώνεται και το N_2O_4

αυξάνεται μετά τη στιγμή t_1 , άρα η αντίδραση μετατοπίστηκε προς τα αντιδρώντα.

Δηλαδή μετατοπίστηκε προς την εξώθερμη κατεύθυνσή της. Αυτό μπορεί να συμβεί μόνο με μείωση της θερμοκρασίας.

ΕΡΩΤΗΣΗ 9. Σε δοχείο υπάρχει χημική ισορροπία $2\text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{O}_2(\text{g})$. Την χρονική στιγμή t_1 αυξάνεται η θερμοκρασία του δοχείου. Το παρακάτω διάγραμμα δείχνει τις συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων μέχρι να αποκατασταθεί εκ νέου η χημική ισορροπία.



- α. Σε ποιο από τα συστατικά της αντίδρασης αντιστοιχούν οι καμπύλες Α και Β;
 β. Η αντίδραση $2\text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{O}_2(\text{g})$ είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη;
 Να δικαιολογήσετε τις απαντήσεις σας.

Λύση

α. Παρατηρούμε στο διάγραμμα ότι η μείωση της συγκέντρωσης που δείχνει η καμπύλη Α είναι 1,5 φορές μεγαλύτερη από την αύξηση που δείχνει η καμπύλη Β. Με βάση τους συντελεστές της αντίδρασης η μεγαλύτερη μεταβολή αντιστοιχεί στο O_2 (συντελεστής 3), οπότε η καμπύλη Α αντιστοιχεί στο O_2 και η καμπύλη Β στο O_3 (συντελεστής 2)

β. Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier με αύξηση της θερμοκρασίας οι ισορροπίες κατευθύνονται προς την ενδόθερμη πλευρά.

Από το διάγραμμα προκύπτει ότι με αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίσθηκε προς τα αντιδρώντα. Άρα, η κατεύθυνση προς τα αντιδρώντα είναι ενδόθερμη και η κατεύθυνση προς τα προϊόντα εξώθερμη, οπότε η αντίδραση είναι εξώθερμη.

ΕΡΩΤΗΣΗ 10. Σε κλειστό δοχείο μεγάλου σταθερού όγκου εισάγονται $3n$ mol σκόνης άνθρακα και στη συνέχεια διαβιβάζονται n mol O_2 . Τα συστατικά σε κατάλληλες συνθήκες αντιδρούν σύμφωνα με τη χημική εξίσωση $2C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$ και στην ισορροπία βρέθηκαν n mol CO . Στη συνέχεια εισάγονται στο δοχείο επιπλέον n mol C , χωρίς μεταβολή όγκου και θερμοκρασίας. Να εξηγήσετε αν θα αλλάξει η απόδοση της αντίδρασης.

Λύση

Με τη προσθήκη στερεού C η ισορροπία δεν μετατοπίζεται. Συνεπώς, κατά τη μεταβολή δεν αλλάζει ο αριθμητής του κλάσματος της απόδοσης.

Και στις δύο καταστάσεις σε έλλειμμα είναι το O_2 (στην πρώτη τα $3n$ mol C απαιτούν $1,5n$ mol O_2 και στο δοχείο έχουμε n mol O_2 , στην δεύτερη αυξάνεται και άλλο η ποσότητα του C). Άρα, ο παρονομαστής, ο οποίος καθορίζεται από την ποσότητα του O_2 , δεν άλλαξε.

Αφού, δεν αλλάζει ούτε ο αριθμητής ούτε ο παρονομαστής του κλάσματος, η απόδοση παραμένει σταθερή.

ΕΡΩΤΗΣΗ 11. Σε κλειστό δοχείο μεγάλου όγκου που περιέχει $10,8$ g σκόνης άνθρακα διαβιβάζουμε $0,5$ mol O_2 . Σε κατάλληλες συνθήκες αντιδρούν και φθάνουν στην ισορροπία $2C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$, στην οποία υπάρχουν $0,2$ mol CO . Στην ισορροπία προσθέτουμε $0,3$ mol σκόνης C , χωρίς μεταβολή όγκου και σε σταθερή θερμοκρασία. Να εξηγήσετε πώς θα αλλάξει η απόδοση της αντίδρασης.

Λύση

Με την προσθήκη στερεού η ισορροπία δεν μετατοπίζεται.

Ελέγχουμε ποιο αντιδρών είναι σε έλλειμμα στην αρχική ισορροπία.

$n_C = \frac{10,8}{12} = 0,9$ mol και $n_{O_2} = 0,5$ mol. Με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης

$$\text{ο } C \text{ είναι σε έλλειμμα, οπότε } \alpha_1 = \frac{n_{CO, \text{ που παράχθηκαν}}}{n_{CO, \text{ που μπορούσαν να παραχθούν}}} = \frac{0,2}{0,9} = 0,222.$$

Η συνολική ποσότητα C είναι $n_C' = 1,2$ mol και $n_{O_2} = 0,5$ mol. Συνεπώς, σε έλλειμμα είναι πλέον το O_2 . Ως εκ τούτου, $\alpha_2 = \frac{0,2}{1} = 0,2$, δηλαδή η απόδοση είναι μικρότερη.

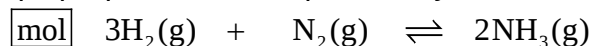
ΕΡΩΤΗΣΗ 12. Σε κλειστό δοχείο εισάγονται ποσότητες H_2 και N_2 . Τα συστατικά αντιδρούν σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:

$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. Αν στην ισορροπία οι ποσότητες όλων των συστατικών είναι ισομοριακές, να βρείτε την απόδοση της αντίδρασης.

Λύση

Έστω ότι αρχικά είχαμε n_1 mol H_2 και n_2 mol N_2 .

Γράφουμε το πινακάκι μεταβολής mol.



Αρχ. n_1 n_2

Αντ. $3x$ x

Παρ. $2x$

Χ.Ι. $n_1 - 3x$ $n_2 - x$ $2x$

Δίνεται ότι : $n_1 - 3x = 2x \Rightarrow n_1 = 5x$ και $n_2 - x = 2x \Rightarrow n_2 = 3x$.

Το υδρογόνο αντιδρά θεωρητικά πλήρως (τα $3x$ mol N_2 απαιτούν $9x$ mol H_2 , ενώ

στο δοχείο υπάρχουν μόνο $5x$ mol H_2). Συνεπώς, $\alpha = \frac{3x}{n_1} = \frac{3x}{5x} = 0,6$.

ΕΡΩΤΗΣΗ 13. Σε κλειστό δοχείο σταθερού όγκου εισάγονται ισομοριακές ποσότητες H_2 και N_2 . Σε κατάλληλες συνθήκες αντιδρούν σύμφωνα με τη χημική εξίσωση: $3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. Αν ο λόγος των ολικών πιέσεων

στην αρχή και στην ισορροπία, στην ίδια θερμοκρασία, είναι ίσος με $\frac{15}{13}$ αντίστοιχα, να υπολογίσετε την απόδοση της αντίδρασης.

Λύση

Γράφουμε το πινακάκι μεταβολής των mol.



Αρχ. n n

Αντ. $3x$ x

Παρ. $-$ $-$ $2x$

Χ.Ι. $n - 3x$ $n - x$ $2x$

$n_{\text{ολικά στην αρχή}}^{\text{αερίων}} = (n + n) \text{ mol} = 2n \text{ mol}$ και

$n_{\text{ολικά στη Χ.Ι.}}^{\text{αερίων}} = [(n - 3x) + (n - x) + 2x] \text{ mol} = 2(n - x) \text{ mol}$

Διαιρώντας τις καταστατικές εξισώσεις στην αρχική κατάσταση και στην Χ.Ι. και δεδομένου ότι V , T σταθερά, έχουμε:

$$\frac{P_{\text{αρχική}}}{P_{\text{Χ.Ι.}}} = \frac{n_{\text{αρχικά}}}{n_{\text{Χ.Ι.}}} \Rightarrow \frac{15}{13} = \frac{2n}{2(n-x)} \Rightarrow 15n - 15x = 13n \Rightarrow 2n = 15x \Rightarrow n = 7,5x$$

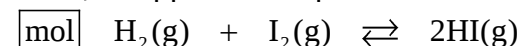
Σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης τα n mol N_2 απαιτούν $3n$ mol H_2 , όμως στο δοχείο υπάρχουν μόνο n mol H_2 , άρα το H_2 είναι σε έλλειμμα. Συνεπώς,

$$\alpha = \frac{3x}{n} = \frac{3x}{7,5x} = 0,4 \text{ ή } 40\%.$$

ΕΡΩΤΗΣΗ 16. Σε δοχείο όγκου V_1 εισάγεται ισομοριακό μείγμα H_2 και I_2 . Σε ένα δεύτερο δοχείο όγκου $V_2 \neq V_1$ εισάγεται άλλο ισομοριακό μείγμα H_2 και I_2 διαφορετικής μάζας από το μίγμα που εισήχθηκε στο πρώτο δοχείο. Στην ίδια θερμοκρασία τα δύο συστήματα καταλήγουν σε ισορροπία, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$. Να αποδείξετε ότι οι αποδόσεις στα δύο δοχεία είναι ίσες.

Λύση

Για την ισορροπία έχουμε :



Αρχ.	n	n	—
Αντ.	x	x	—
Παρ.	—	—	2x
Χ.Ι.	n - x	n - x	2x

$$\alpha = \frac{x}{n} \Rightarrow x = \alpha \cdot n \quad (1)$$

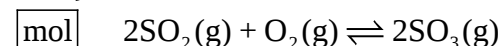
$$\text{Από την σταθερά ισορροπίας ισχύει: } K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \Rightarrow K_c = \frac{\left(\frac{2\alpha n}{V}\right)^2}{\left(\frac{n - \alpha n}{V}\right)^2} = \left(\frac{2\alpha}{1 - \alpha}\right)^2.$$

Η σχέση αυτή δείχνει ότι στη συγκεκριμένη αντίδραση η απόδοση εξαρτάται μόνο από τη K_c και δεν εξαρτάται από τον όγκο του δοχείου ή το ποιες είναι οι αρχικές ισομοριακές ποσότητες.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι δύο ισορροπίες έχουν ίδια K_c (διεξάγονται στην ίδια θερμοκρασία), συνεπάγεται ότι θα έχουν ίδια απόδοση.

ΕΡΩΤΗΣΗ 17. Σε κλειστό κενό δοχείο εισάγονται 4 mol SO_2 και 1 mol O_2 , στους $227^\circ C$. Στην ισορροπία το αέριο μείγμα περιέχει 1,6 mol SO_3 και ασκεί πίεση 1,64 atm. Να υπολογίσετε τον όγκο του δοχείου και την απόδοση της αντίδρασης.

Λύση



Αρχ.	4	1	—
Αντ.	2x	x	—
Παρ.	—	—	2x
Χ.Ι.	4 - 2x	1 - x	2x

Για το SO_3 δίνεται ότι: $2x = 1,6 \Rightarrow x = 0,8$, άρα

$$n_{ολικά} = [(4 - 2x) + (1 - x) + 2x] \text{ mol} = (5 - x) \text{ mol} = 4,2 \text{ mol}, \text{ οπότε}$$

$$P_{ολική} \cdot V = n_{ολικά} \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n_{ολικά} \cdot R \cdot T}{P_{ολική}} = \frac{4,2 \cdot 0,082 \cdot 500}{1,64} \text{ L} = 105 \text{ L}$$

$$\text{Επειδή σε έλλειμμα είναι το } O_2: \alpha = \frac{x}{1} = \frac{0,8}{1} = 0,8.$$

ΕΡΩΤΗΣΗ 18. Σε κλειστό κενό δοχείο εισάγουμε ισομοριακό μείγμα O_2 και CO_2 . Σε κατάλληλες συνθήκες αρχίζει η αντίδραση σχηματισμού CO και κάποια στιγμή το σύστημα φθάνει σε ισορροπία, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση $2CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) + O_2(g)$.

α. Να δείξετε ότι ισχύει: $[O_2] > [CO]$.

β. Αν η σταθερά της ισορροπίας αυτής είναι λ να υπολογίσετε τη σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης $CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$

Λύση

α. Έχουμε το παρακάτω πίνακα μεταβολής mol.

mol	$2CO_2$	$\rightleftharpoons$	$2CO(g)$	+	$O_2(g)$
Αρχ.	n		–		n
Αντ.	2x		–		–
Παρ.	–		2x		x
Χ.Ι.	n – 2x		2x		n + x

Είναι προφανές ότι για το αντιδρών CO_2 ισχύει $n > 0$, $x > 0$ και $n > 2x$.

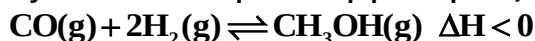
Ζητείται να δείξουμε ότι $[O_2] > [CO] \Rightarrow n + x > 2x \Rightarrow n > x$, το οποίο ισχύει.

β. Με βάση τον τρόπο που είναι γραμμένες οι χημικές εξισώσεις ισχύει:

$$K_c = \frac{[CO]^2 \cdot [O_2]}{[CO_2]^2} = \lambda \text{ και}$$

$$K_c' = \frac{[CO_2]}{[CO] \cdot [O_2]^{\frac{1}{2}}} = \left(\frac{[CO_2]^2}{[CO]^2 \cdot [O_2]} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{[CO]^2 \cdot [O_2]}{[CO_2]^2} \right)^{-\frac{1}{2}} = \lambda^{-\frac{1}{2}} \text{ ή } \frac{1}{\sqrt{\lambda}}.$$

ΕΡΩΤΗΣΗ 19. Μια βιομηχανική μέθοδος παρασκευής της μεθανόλης είναι η υδρογόνωση του μονοξειδίου του άνθρακα σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



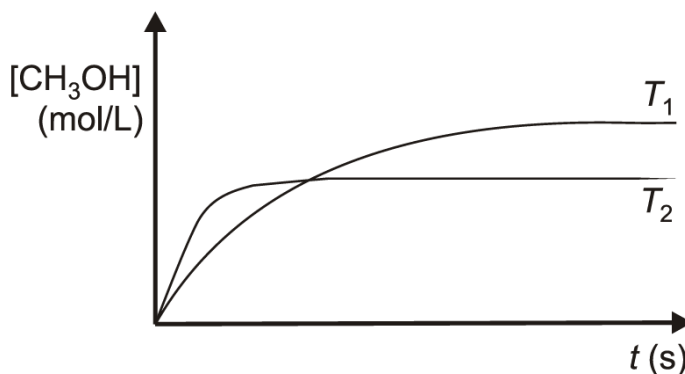
Στο διάγραμμα δίνονται οι καμπύλες αντίδρασης των δύο αντιδρώντων:



α. Σε ποιο αντιδρών αντιστοιχεί κάθε καμπύλη;

β. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

γ. Το ακόλουθο διάγραμμα δείχνει τη συγκέντρωση της μεθανόλης, συναρτήσει του χρόνου σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες T_1 και T_2 με τις υπόλοιπες συνθήκες σταθερές.



ι. Με βάση τις συγκεντρώσεις της μεθανόλης στην ισορροπία να αιτιολογήσετε ποια θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη.

ii. Να εξηγήσετε γιατί υπάρχει διαφορά στους χρόνους αποκατάστασης της ισορροπίας στις δύο θερμοκρασίες.

Παραλλαγή θέματος πανελλαδικών 2018

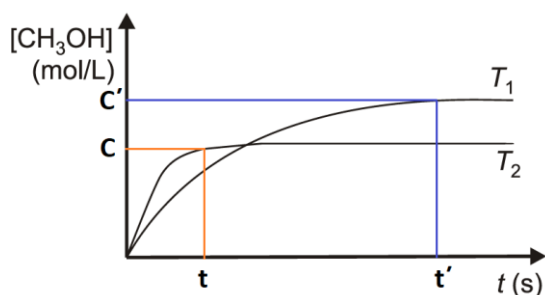
Λύση

α. Η καμπύλη 1 αντιστοιχεί στο H_2 και η καμπύλη 2 στο CO .

β. Γνωρίζουμε ότι ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης αντιδρώντος ή προϊόντος είναι ανάλογος με το στοιχειομετρικό συντελεστή που έχει στη χημική εξίσωση. Στην περίπτωσή μας, ο συντελεστής του H_2 είναι διπλάσιος από το συντελεστή του CO . Στο διάγραμμα βλέπουμε την καμπύλη 1 να έχει διπλάσιο ρυθμό μεταβολής συγκέντρωσης από την καμπύλη 2, άρα η καμπύλη 1 αντιστοιχεί στο H_2 και η καμπύλη 2 αντιστοιχεί στο CO .

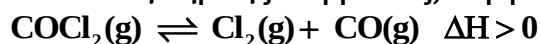
γ. Από το διάγραμμα είναι εμφανή τα εξής:

- Στη θερμοκρασία T_2 ή αντίδραση ολοκληρώνεται τη στιγμή t , δηλαδή πολύ πιο γρήγορα από ότι στη θερμοκρασία T_1 .
- Στη θερμοκρασία T_1 ή συγκέντρωση της μεθανόλης στην ισορροπία (C') είναι μεγαλύτερη από αυτήν της θερμοκρασίας T_2 .



- Στην χαμηλότερη θερμοκρασία ευνοείται η εξώθερμη κατεύθυνση. Η συγκεκριμένη αντίδραση είναι εξώθερμη, άρα στη χαμηλότερη θερμοκρασία ευνοείται ο σχηματισμός μεγαλύτερης συγκέντρωσης μεθανόλης, επομένως $T_1 < T_2$.
- Στην υψηλότερη θερμοκρασία η αντίδραση εξελίσσεται ταχύτερα και ολοκληρώνεται ταχύτερα. Γι' αυτό και σε θερμοκρασία T_2 η αντίδραση φτάνει ταχύτερα σε χημική ισορροπία.

ΕΡΩΤΗΣΗ 20. Σε κενό κλειστό δοχείο, με δυνατότητα τεχνητής μεταβολής του όγκου του, περιέχονται n_1 mol COCl_2 , n_2 mol CO και n_3 mol Cl_2 σε κατάσταση χημικής ισορροπίας, σύμφωνα με τη θερμοχημική εξίσωση:



- Όταν αυξηθεί η θερμοκρασία με σταθερό τον όγκο, προς ποια κατεύθυνση μετατοπίζεται η ισορροπία; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
- Όταν αυξηθεί ο όγκος με σταθερή τη θερμοκρασία, προς ποια κατεύθυνση μετατοπίζεται η ισορροπία; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
- Όταν προστεθεί επιπλέον αέριο μείγμα που περιέχει n_1 mol COCl_2 , n_2 mol CO και n_3 mol Cl_2 , προς ποια κατεύθυνση μετατοπίζεται η ισορροπία; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Λύση

α.

Προς τα προϊόντα, επειδή η αντίδραση είναι ενδόθερμη και ευνοείται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

β.

Στην ισορροπία έχουμε: $K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{n_2 \cdot n_3}{V \cdot n_1}$ (1).

Στιγμιαία οι συγκεντρώσεις δίνουν $Q_c = \frac{[\text{CO}]' \cdot [\text{Cl}_2]'}{[\text{COCl}_2]'} = \frac{n_2 \cdot n_3}{V' \cdot n_1}$ (2).

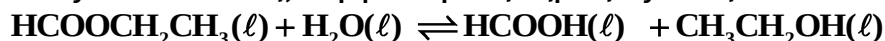
Από (1) και (2) έχουμε $\frac{Q_c}{K_c} = \frac{V}{V'}$. Δίνεται $V' > V \Rightarrow Q_c < K_c$, άρα η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα προϊόντα.

γ.

Στιγμιαία οι συγκεντρώσεις δίνουν: $Q_c = \frac{[\text{CO}]'' \cdot [\text{Cl}_2]''}{[\text{COCl}_2]''} = \frac{2n_2 \cdot 2n_3}{V \cdot 2n_1} = 2K_c$.

Αφού $Q_c > K_c$ η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αντιδρώντα.

ΕΡΩΤΗΣΗ 21. Δοχείο περιέχει σε ισορροπία μυρμηκικό αιθυλεστέρα, νερό, μυρμηκικό οξύ και αιθανόλη, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση



Με την προσθήκη νερού η ισορροπία μετατοπίζεται

- i. προς τα αριστερά. ii. προς τα δεξιά. iii. ούτε αριστερά, ούτε δεξιά.
 α. Να επιλέξετε τη σωστή απάντηση.
 β. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Λύση

α. Σωστό είναι το ii.

β. Στην ισορροπία έχουμε

$$K_c = \frac{[\text{HCOOH}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]}{[\text{HCOOCH}_2\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\frac{n_3}{V} \cdot \frac{n_4}{V}}{\frac{n_1}{V} \cdot \frac{n_2}{V}} = \frac{n_3 \cdot n_4}{n_1 \cdot n_2} \quad (1).$$

Έστω ότι προσθέτουμε x mol νερού. Με την προσθήκη νερού αφενός αλλάζει ο συνολικός όγκος του μείγματος και αφετέρου αυξάνεται η ποσότητα του νερού, οπότε στιγμιαία έχουμε

$$Q_c = \frac{[\text{HCOOH}]' \cdot [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]'}{[\text{HCOOCH}_2\text{CH}_3]' \cdot [\text{H}_2\text{O}]'} = \frac{\frac{n_3}{V'} \cdot \frac{n_4}{V'}}{\frac{n_1}{V'} \cdot \frac{n_2 + x}{V'}} = \frac{n_3 \cdot n_4}{n_1 \cdot (n_2 + x)} \quad (2).$$

Από (1) και (2) επειδή $x > 0$ προκύπτει $Q_c < K_c$, άρα η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά.

Ασκήσεις - Τύπου Γ

ΑΣΚΗΣΗ 1. Σε κλειστό δοχείο σταθερού όγκου που βρίσκεται στους θ °C εισάγονται 5 mol H_2 και 8 mol I_2 . Τα συστατικά αντιδρούν σύμφωνα με τη χημική εξίσωση $I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, η οποία έχει απόδοση 0,8.

Γ1) Να υπολογίσετε τις ποσότητες σε mol κάθε συστατικού στη χημική ισορροπία, καθώς και την K_c της αντίδρασης.

Γ2) Στο δοχείο, υπό σταθερή θερμοκρασία, προστίθενται 3 mol H_2 . Να υπολογίσετε τις ποσότητες κάθε συστατικού στη νέα χημική ισορροπία, καθώς και τη συνολική απόδοση της αντίδρασης σχηματισμού του HI .

Λύση

Γ1) Γράφουμε το πινακάκι μεταβολής των mol.

mol	$I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$		
Αρχ.	8	5	–
Αντ.	φ	φ	–
Παρ.	–	–	2 φ
Χ.Ι.	8– φ	5– φ	2 φ

Σε έλλειμμα είναι το H_2 , συνεπώς: $\alpha = \frac{\varphi}{5} \Rightarrow 0,8 = \frac{\varphi}{5} \Rightarrow \varphi = 4$. Η σύσταση του μείγματος της ισορροπίας είναι: 4 mol I_2 , 1 mol H_2 και 8 mol HI . Επίσης,

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} \Rightarrow K_c = \frac{\left(\frac{2\varphi}{V}\right)^2}{\frac{(8-\varphi)}{V} \frac{(4-\varphi)}{V}} \Rightarrow K_c = \frac{\frac{8^2}{V^2}}{\frac{4}{V} \cdot \frac{1}{V}} \Rightarrow K_c = 16$$

Γ2) Γράφουμε το πινακάκι μεταβολής των mol.

mol	$I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$		
Αρχ. Χ.Ι.	4	1	8
Μεταβ.		+3	
Αντ.	ω	ω	–
Παρ.	–	–	2 ω
Νέα Χ.Ι.	4– ω	4– ω	8+2 ω

Η θερμοκρασία παραμένει ίδια, άρα και η τιμή της K_c .
Για τη 2^η ισορροπία ισχύει $0 < \omega < 4$ και

$$K_c = \frac{\left(\frac{8+2\omega}{V}\right)^2}{\left(\frac{4-\omega}{V}\right)^2} \Rightarrow 16 = \frac{(8+2\omega)^2}{(4-\omega)^2} \Rightarrow \pm 4 = \frac{(8+2\omega)}{(4-\omega)} \Rightarrow \omega = \frac{4}{3}$$

Συνεπώς, στη νέα Χ.Ι. έχουμε: $\frac{8}{3} \text{ mol } I_2$, $\frac{8}{3} \text{ mol } H_2$ και $\frac{32}{3} \text{ mol } HI$.

Οι αρχικές ποσότητες I_2 και H_2 , λαμβάνοντας υπόψη την προσθήκη 3 mol H_2 , γίνονται στοιχειομετρικές (από 8 mol), οπότε η συνολική απόδοση είναι:

$$\alpha_2 = \frac{\varphi + \omega}{8} = \frac{\frac{16}{3}}{8} = \frac{2}{3}. \text{ Η απόδοση της αντίδρασης μειώθηκε, αν και αυξήθηκε η}$$

ποσότητα του παραγόμενου HI , επειδή αυξήθηκε η ποσότητα του αντιδρώντος που ήταν σε έλλειμμα, δηλαδή ο παρονομαστής του κλάσματος.

ΑΣΚΗΣΗ 2. Σε δοχείο σταθερού όγκου εισάγεται μείγμα N_2 και O_2 τα οποία αντιδρούν σύμφωνα με την χημική εξίσωση $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$. Στη χημική ισορροπία το μείγμα είναι ισομοριακό και αποτελείται από 6 mol συνολικά.

Γ1) Να υπολογίσετε τα αρχικά mol N_2 και O_2

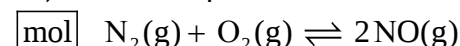
Γ2) Να υπολογίσετε την K_c .

Γ3) Να υπολογίσετε την απόδοση της αντίδρασης

Γ4) Πόσα mol N_2 πρέπει να προστεθούν στο μείγμα ισορροπίας, ώστε η συγκέντρωση του NO να διπλασιασθεί στην ίδια θερμοκρασία.

Λύση

Γ1) Έστω ότι αρχικά είχαν εισαχθεί στο δοχείο x mol N_2 και ψ mol O_2



Αρχ. x ψ $-$

Αντ. ω ω $-$

Παρ. $-$ $-$ 2ω

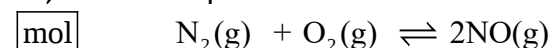
X.I. $x - \omega$ $\psi - \omega$ 2ω

Δίνεται ότι, $n_{ολικά} = 6$ mol και ότι τα τρία συστατικά είναι σε ισομοριακές ποσότητες, άρα στην ισορροπία ισχύει: $x - \omega = 2$, $\psi - \omega = 2$ και $2\omega = 2$. Από τις σχέσεις αυτές εύκολα προκύπτει ότι $\omega = 1$ και $x = \psi = 3$.

$$\Gamma 2) K_c = \frac{[NO]^2}{[N_2] \cdot [O_2]} = \frac{\left(\frac{2}{V}\right)^2}{\left(\frac{2}{V}\right) \cdot \left(\frac{2}{V}\right)} = 1$$

Γ3) Για την απόδοση της αντίδρασης ισχύει: $\alpha = \frac{\omega}{x} = \frac{1}{3}$.

Γ4) Έστω ότι πρέπει να εισαχθούν στο δοχείο επιπλέον λ mol N_2



Αρχ. X.I. 2 2 2

Μεταβ. $+\lambda$

Αντ. φ φ $-$

Παρ. $-$ $-$ 2φ

Νέα X.I. $2 + \lambda - \varphi$ $2 - \varphi$ $2 + 2\varphi$

Για το NO δίνεται ότι: $2 + 2\varphi = 4 \Rightarrow \varphi = 1$. Συνεπώς στη χημική ισορροπία θα έχουμε $(1 + \lambda)$ mol N_2 , 1 mol O_2 και 4 mol NO. Οι ποσότητες αυτές θα πρέπει να ικανοποιούν τη σχέση της K_c .

$$K_c = \frac{[NO]^2}{[N_2] \cdot [O_2]} \Rightarrow 1 = \frac{\left(\frac{4}{V}\right)^2}{\left(\frac{1}{V}\right) \cdot \left(\frac{1 + \lambda}{V}\right)} \Rightarrow 1 = \frac{16}{1 + \lambda} \Rightarrow \lambda = 15.$$

Επομένως, για να διπλασιασθεί η συγκέντρωση του NO θα πρέπει να προστεθούν στο μείγμα ισορροπίας 15 mol N_2 .

ΑΣΚΗΣΗ 3. Σε κενό δοχείο όγκου 2 L εισάγουμε 0,6 mol CaCO_3 . Θερμαίνουμε το δοχείο στους θ °C, οπότε διασπώνται $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ με $K_c = 0,2$.

Γ1) Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας στους θ °C, πόσα mol CaO βρίσκονται στο δοχείο;

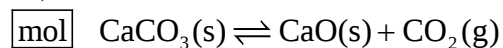
Γ2) Σε κενό δοχείο όγκου 8 L εισάγουμε 0,8 mol CaCO_3 , που διασπώνται στους θ °C. Διατηρώντας σταθερή την θερμοκρασία, μετά από ώρα, οι ποσότητες των συστατικών σταθεροποιούνται. Πόσα mol CO_2 βρίσκονται στο δοχείο;

Γ3) Να υπολογίσετε το λόγο των πιέσεων του CO_2 στο πρώτο και στο δεύτερο δοχείο στους θ °C.

Γ4) Ποιος έπρεπε να ήταν ο ελάχιστος δυνατός όγκος του πρώτου δοχείου στους θ °C, ώστε για να διασπασθούν συνολικά 0,7 mol CaCO_3 ;

Λύση:

Γ1)



Αρχ.	0,6	—	—
------	-----	---	---

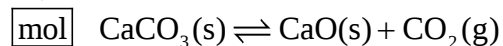
Αντ.	x	—	—
------	---	---	---

Παρ.	—	x	x
------	---	---	---

Χ.Ι.	0,6 – x	x	x
------	---------	---	---

Στην ισορροπία ισχύει $K_c = [\text{CO}_2] \Rightarrow 0,2 = \frac{x}{2} \Rightarrow x = 0,4$. άρα 0,4 mol CaO.

Γ2)



Αρχ.	0,8	—	—
------	-----	---	---

Αντ.	ψ	—	—
------	---	---	---

Παρ.	—	ψ	ψ
------	---	---	---

Χ.Ι.	0,8 – ψ	ψ	ψ
------	---------	---	---

Στην ισορροπία ισχύει $K_c = [\text{CO}_2] \Rightarrow 0,2 = \frac{\psi}{8} \Rightarrow \psi = 1,6$. Αδύνατο.

Σε αυτές τις συνθήκες θα μπορούσαν να διασπασθούν μέχρι και 1,6 mol CaCO_3 , όμως στο δοχείο υπάρχουν μόνο 0,8 mol CaCO_3 . Ως εκ τούτου, διασπάσθηκαν και τα 0,8 mol CaCO_3 και η αντίδραση έγινε μονόδρομη. Επιπλέον, δεν ισχύει ο νόμος της ισορροπίας.

Συνοψίζοντας, στο δεύτερο δοχείο υπάρχουν 0,8 mol CO_2 .

Γ3)

Εφαρμόζοντας την καταστατική εξίσωση για κάθε δοχείο και διαιρώντας κατά μέλη έχουμε:

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{P_2 \cdot V_2} = \frac{n_1 \cdot R \cdot T}{n_2 \cdot R \cdot T} \Rightarrow \frac{P_1 \cdot V_1}{P_2 \cdot V_2} = \frac{n_1}{n_2} \Rightarrow \frac{P_1 \cdot 2}{P_2 \cdot 8} = \frac{0,4}{0,8} \Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{2}{1}$$

Γ4) Οριακά θα ισχύει η χημική ισορροπία, οπότε $K_c = [\text{CO}_2] = 0,2 \text{ M}$.

Ταυτόχρονα, στο δοχείο θα υπάρχουν $0,7 \text{ mol CO}_2$, άρα

$$C = \frac{n}{V} \Rightarrow V = \frac{n}{C} \Rightarrow V = \frac{0,7}{0,2} \text{ L} = 3,5 \text{ L}.$$

ΑΣΚΗΣΗ 4. Σε κενό δοχείο 2 L εισάγουμε 0,6 mol CaCO_3 , που διασπώνται σύμφωνα με την χημική εξίσωση : $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ με $K_c = 0,01$ στους $\theta^\circ\text{C}$.

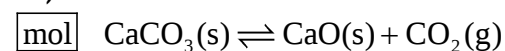
Γ1) Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας στους $\theta^\circ\text{C}$, πόσα mol CaO βρίσκονται στο δοχείο ;

Γ2) Σε κενό δοχείο 80 L εισάγουμε 0,8 mol CaCO_3 , που διασπώνται στους $\theta^\circ\text{C}$. Διατηρώντας σταθερή την θερμοκρασία, μετά από ώρα, οι ποσότητες των συστατικών σταθεροποιούνται. Πόσα mol CO_2 βρίσκονται στο δοχείο ;

Γ3) Να υπολογίσετε το λόγο των πιέσεων του CO_2 στο πρώτο και στο δεύτερο δοχείο στους $\theta^\circ\text{C}$.

Λύση

Γ1)



Αρχ. 0,6 – –

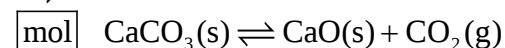
Αντ. x – –

Παρ. – x x

Χ.Ι. 0,6 – x x x

Για την ισορροπία ισχύει: $K_c = [\text{CO}_2] \Rightarrow 0,01 = \frac{x}{2} \Rightarrow x = 0,02$ Άρα 0,02 mol CaO .

Γ2)



Αρχ. 0,8 – –

Αντ. ψ – –

Παρ. – ψ ψ

Χ.Ι. 0,8 – ψ ψ ψ

Για την ισορροπία ισχύει: $K_c = [\text{CO}_2] \Rightarrow 0,01 = \frac{\psi}{80} \Rightarrow \psi = 0,8$. Άρα 0,8 mol CaO .

Παρατηρούμε ότι στις συνθήκες αυτές μόλις έχει διασπαστεί όλο το CaCO_3 , δηλαδή οριακά ισχύει ο νόμος της χημικής ισορροπίας.

Γ3) $P_1 \cdot V_1 = n_1 \cdot R \cdot T$ και $P_2 \cdot V_2 = n_2 \cdot R \cdot T$. Διαιρώντας κατά μέλη έχουμε:

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{P_2 \cdot V_2} = \frac{n_1 \cdot R \cdot T}{n_2 \cdot R \cdot T} \Rightarrow \frac{P_1 \cdot 2}{P_2 \cdot 80} = \frac{0,02}{0,8} \Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{1}{1}, \text{ δηλαδή θα είναι ίσες.}$$

Εναλλακτικά:

Αφού ισχύει ο νόμος της χημικής ισορροπίας, έστω και οριακά, στα δύο δοχεία έχουμε ίδια συγκέντρωση CO_2 στην ίδια θερμοκρασία, άρα η πίεση δεν θα αλλάξει

$$(P = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T).$$

ΑΣΚΗΣΗ 5. Σε δοχείο όγκου 20 L περιέχονται σε ισορροπία 14 g CO, 9 g H₂O και ισομοριακές ποσότητες CO₂ και H₂, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:
 $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$, για την οποία είναι $K_c = 4$ στους $\theta^\circ\text{C}$.

Γ1) Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση του CO₂ στο μείγμα ισορροπίας.

Γ2) Διπλασιάζουμε τον όγκο του δοχείου διατηρώντας τη θερμοκρασία σταθερή. Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση του CO₂ στη νέα χημική ισορροπία.

Γ3) Πόσα g υδρατμών πρέπει να προσθέσουμε στο αρχικό δοχείο, με σταθερή τη θερμοκρασία, ώστε η συγκέντρωση του CO₂ να γίνει ίση με 0,06 M;

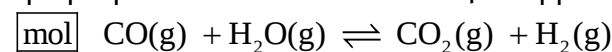
Δίνονται: $M_{\text{r}_{\text{H}_2\text{O}}} = 18$ και $M_{\text{r}_{\text{CO}}} = 28$.

Λύση

Γ1)

$$n_{\text{CO}} = \frac{m}{M_r} = \frac{14}{28} \text{ mol} = 0,5 \text{ mol} \quad \text{και} \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m}{M_r} = \frac{9}{18} \text{ mol} = 0,5 \text{ mol}$$

Γράφουμε το πινακάκι των mol στην ισορροπία.



X.I.	0,5		0,5		x		x
------	-----	--	-----	--	---	--	---

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}]^2[\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow 4 = \frac{\left(\frac{x}{20}\right) \cdot \left(\frac{x}{20}\right)}{\left(\frac{0,5}{20}\right) \cdot \left(\frac{0,5}{20}\right)} \Rightarrow 2^2 = \frac{x^2}{(0,5)^2} \Rightarrow x = \pm 1.$$

Δεκτή λύση η $x = 1$.

$$\text{Άρα στην ισορροπία } [\text{CO}_2] = \frac{n}{V} = \frac{1}{20} \text{ M} = 0,05 \text{ M}.$$

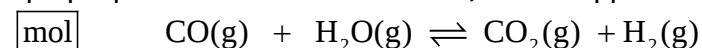
Γ2)

Στη συγκεκριμένη ισορροπία ισχύει $\Delta n = 0$. Άρα ο διπλασιασμός του όγκου και ο συνακόλουθος υποδιπλασιασμός της πίεσης δεν επηρεάζει τη θέση της ισορροπίας. Βέβαια λόγω αλλαγής του όγκου οι συγκεντρώσεις αλλάζουν, οπότε

$$[\text{CO}_2]' = \frac{n}{V'} = \frac{1}{40} \text{ M} = 0,025 \text{ M}.$$

Γ3) Έστω ότι πρέπει να προσθέσουμε ω mol υδρατμών.

Γράφουμε το πινακάκι των mol στην νέα ισορροπία.



Αρχ. X.I.	0,5		0,5		1		1
-----------	-----	--	-----	--	---	--	---

Μεταβ.			+ ω				
--------	--	--	------------	--	--	--	--

Αρχ.	0,5		0,5+ ω		1		1
------	-----	--	---------------	--	---	--	---

Αντ.	φ		φ		—		—
------	-----------	--	-----------	--	---	--	---

Παρ.	—		—		φ		φ
------	---	--	---	--	-----------	--	-----------

Νέα X.I.	0,5— φ		0,5+ ω — φ		1+ φ		1+ φ
----------	----------------	--	---------------------------	--	--------------	--	--------------

Δίνεται ότι: $[\text{CO}_2]' = 0,06 \text{ M} \Rightarrow \frac{1+\varphi}{20} = 0,06 \Rightarrow \varphi = 0,2$. Επομένως, το μείγμα της ισορροπίας περιέχει 0,3 mol CO, (0,3+ ω) mol H₂O, 1,2 mol CO₂ και 1,2 mol H₂.

Ίδια θερμοκρασία, άρα ίδια K_c .

$$K_c = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} \Rightarrow 4 = \frac{\left(\frac{1,2}{20}\right) \cdot \left(\frac{1,2}{20}\right)}{\left(\frac{0,3}{20}\right) \cdot \left(\frac{0,3+\omega}{20}\right)} \Rightarrow 4 = \frac{1,2^2}{0,3(0,3+\omega)} \Rightarrow (0,3+\omega) = 1,2 \Rightarrow \omega = 0,9$$

Συνεπώς πρέπει να προσθέσουμε: $m = n \cdot Mr = 0,9 \cdot 18 \text{ g} = 16,2 \text{ g}$ υδρατμών.

ΑΣΚΗΣΗ 6. Σε κλειστό και κενό δοχείο όγκου 10 L εισάγονται 2 mol PCl_5 σε θερμοκρασία T K. Σε μια ορισμένη θερμοκρασία αποκαθίσταται η ισορροπία $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, στην οποία διαπιστώθηκε ότι η συγκέντρωση του Cl_2 είναι τριπλάσια της συγκέντρωσης του PCl_5 .

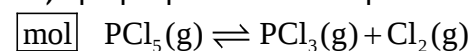
Γ1) Να υπολογίσετε την απόδοση και την τιμή της K_c της αντίδρασης στη συγκεκριμένη θερμοκρασία.

Γ2) Διατηρώντας τη θερμοκρασία σταθερή υποδιπλασιάζουμε τον όγκο του δοχείου. Να υπολογίσετε τη νέα απόδοση της αντίδρασης

Γ3) Κατά τη διαδικασία μείωσης του όγκου, για να παραμείνει σταθερή η θερμοκρασία απαιτήθηκε ψύξη του δοχείου. Να εξετάσετε αν η απόδοση θα αυξηθεί ή θα ελαττωθεί αν το μείγμα ισορροπίας από τους θ K θερμανθεί στους 2θ K.

Λύση

Γ1) Γράφουμε το πινακάκι μεταβολής των mol.



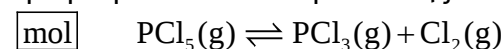
Αρχ.	2	—	—
Αντ.	x	—	—
Παρ.	—	x	x
Χ.Ι.	$2 - x$	x	x

$$\text{Δίνεται ότι: } [\text{Cl}_2] = 3[\text{PCl}_5] \Rightarrow \frac{x}{V_{\text{δοχείου}}} = 3 \frac{(2-x)}{V_{\text{δοχείου}}} \Rightarrow x = 6 - 3x \Rightarrow 4x = 6 \Rightarrow x = 1,5.$$

$$\text{Συνεπώς: } \alpha = \frac{x}{2} = \frac{1,5}{2} = 0,75 \text{ ή } 75 \% \text{ και } K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\left(\frac{1,5}{10}\right) \cdot \left(\frac{1,5}{10}\right)}{\frac{0,5}{10}} = 0,45.$$

Γ2) Υποδιπλασιάζοντας τον όγκο του δοχείου άμεσα διπλασιάζεται η ολική πίεση. Συνεπώς, η χημική ισορροπία θα μετατοπισθεί προς εκείνη την κατεύθυνση που τείνει να μειωθεί ολική πίεση, προς τα αριστερά δηλαδή προς τα λιγότερα mol αερίων (προς τα αντιδρώντα).

Γράφουμε το πινακάκι μεταβολής των mol.



Αρχ.	0,5	1,5	1,5
Μεταβ.	$\uparrow P \Rightarrow$ προς τα αντιδρ.		
Αντ.	—	x	x
Παρ.	x	—	—
Χ.Ι.	$0,5 + x$	$1,5 - x$	$1,5 - x$

Στη νέα ισορροπία οι τιμές των συγκεντρώσεων ισορροπίας θα πρέπει να

$$\text{ικανοποιούν την } K_c. \text{ Συνεπώς, } K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} \Rightarrow 0,45 = \frac{\left(\frac{1,5-x}{5}\right) \cdot \left(\frac{1,5-x}{5}\right)}{\frac{0,5+x}{5}} \Rightarrow$$

$$1,125 + 2,25x = 2,25 - 3x + x^2 \Rightarrow x^2 - 5,25x + 1,125 = 0, \text{ επιλύοντας τη δευτεροβάθμια εξίσωση προκύπτουν δυο ρίζες } x_1 = 0,225 \text{ και } x_2 = 5,025.$$

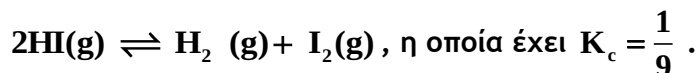
Αλλά ισχύει $0 < x < 1,5$, οπότε αποδεκτή είναι μόνο η λύση $x = 0,225$.

Επομένως, στη νέα χημική ισορροπία οι ποσότητες κάθε συστατικού θα είναι $0,725 \text{ mol } \text{PCl}_5$, $1,275 \text{ mol } \text{PCl}_3$, $1,275 \text{ mol } \text{Cl}_2$.

Συνεπώς, η νέα απόδοση θα είναι: $\alpha' = \frac{(1,5 - 0,225)}{2} = \frac{1,275}{2} = 0,6375$ ή $63,75 \%$.

Γ3) Εφόσον κατά τη διαδικασία μείωσης του όγκου, για να παραμείνει σταθερή η θερμοκρασία απαιτήθηκε ψύξη του δοχείου, η αντίδραση προς τα αριστερά είναι εξώθερμη και προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη. Συνεπώς οποιαδήποτε αύξηση της θερμοκρασίας θα οδηγήσει τη χημική ισορροπία προς την ενδόθερμη αντίδραση δηλαδή προς τα δεξιά, άρα θα αυξηθεί η απόδοση της αντίδρασης.

ΑΣΚΗΣΗ 7. Σε κλειστό δοχείο σταθερού όγκου, εισάγονται n mol HI, τα οποία διασπώνται στους $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



Γ1) Να υπολογίσετε την απόδοση της διάσπασης του HI.

Γ2) Στο δοχείο εισάγεται επιπλέον ποσότητα HI και σε σταθερή θερμοκρασία, το σύστημα ισορροπεί, ενώ η πίεση τριπλασιάζεται.

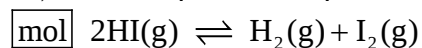
α. Να υπολογίσετε τη συνολική απόδοση της διάσπασης του HI.

β. Να υπολογίσετε την επιπλέον ποσότητα HI που εισήχθη στο δοχείο.

Γ3) Σε ένα άλλο όμοιο δοχείο στην ίδια θερμοκρασία εισάγονται 7 mol H_2 και 4 mol I_2 . Να υπολογίσετε την απόδοση της αντίδρασης σχηματισμού του HI, η οποία περιγράφεται από τη χημική εξίσωση: $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$.

Λύση

Γ1) Για την πρώτη αντίδραση έχουμε:



Αρχ. n — —

Αντ. $2x$ — —

Παρ. — x x

Χ.Ι. $n - 2x$ x x

Η απόδοση της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση $\alpha = \frac{2x}{n} \Rightarrow x = \frac{\alpha \cdot n}{2}$. Στην ισορροπία ισχύει:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)^2}{\left(\frac{n-2x}{V}\right)^2} \Rightarrow K_c = \left(\frac{x}{n-2x}\right)^2 \Rightarrow K_c = \left(\frac{\frac{\alpha \cdot n}{2}}{n(1-\alpha)}\right)^2 = \left(\frac{\alpha}{2(1-\alpha)}\right)^2 \quad (1)$$

Η σχέση (1) δείχνει ότι η απόδοση είναι ανεξάρτητη της ποσότητας των mol HI που θα υπάρχουν στο δοχείο. Αντικαθιστώντας,

$$K_c = \left(\frac{\alpha}{2(1-\alpha)}\right)^2 \Rightarrow \left(\frac{1}{3}\right)^2 = \left(\frac{\alpha}{2(1-\alpha)}\right)^2 \Rightarrow \pm \frac{1}{3} = \frac{\alpha}{2(1-\alpha)} \Rightarrow \alpha = 0,4 \text{ και } \alpha = -2$$

Προφανώς, δεκτή είναι μόνο η λύση $\alpha = 0,4$.

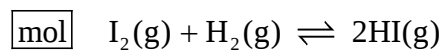
Γ2) α. Δείχθηκε ήδη ότι η απόδοση είναι ανεξάρτητη από την ποσότητα του HI. Άρα, παρά την προσθήκη νέας ποσότητας HI η απόδοση θα παραμείνει 0,4.

β. Επειδή $\Delta n = 0$ τα αρχικά mol είναι ίσα με τα τελικά ανεξαρτήτως της θέσης της ισορροπίας. Από την καταστατική εξίσωση για την πρώτη και τη δεύτερη ισορροπία έχουμε: $P_1 \cdot V = n_1 RT$ (2) και $P_2 \cdot V = n_2 RT$ (3). Διαιρώντας την (3) με

$$\text{την (2) έχουμε: } \frac{P_1 \cdot V}{P_2 \cdot V} = \frac{n_1 RT}{n_2 RT} \Rightarrow \frac{P_1}{3P_1} = \frac{n}{(n+\lambda)} \Rightarrow \lambda = 2n.$$

Γ3) α. Πρόκειται για την αντίστροφη αντίδραση, στην ίδια θερμοκρασία, Συνεπώς, θα έχει σταθερά χημικής ισορροπίας $K_c' = \frac{1}{K_c} = 9$.

Γράφουμε το πινακάκι μεταβολής των mol.



Αρχ. 4 7 –

Αντ. φ φ –

Παρ. – – 2φ

Χ.Ι. 4–φ 7–φ 2φ

$$\text{Στην ισορροπία ισχύει: } K_c' = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \Rightarrow 9 = \frac{\left(\frac{2\varphi}{V}\right)^2}{\frac{(4-\varphi)}{V} \frac{(7-\varphi)}{V}} \Rightarrow 9 = \frac{(2\varphi)^2}{(4-\varphi) \cdot (7-\varphi)} \Rightarrow$$

$9(28-11\varphi+\varphi^2)=4\varphi^2 \Rightarrow 5\varphi^2-99\varphi+252=0$. Από την επίλυση της εξίσωσης δεκτή είναι μόνο η τιμή $\varphi=3$.

Σε έλλειμμα είναι το I_2 , οπότε $\alpha = \frac{\varphi}{4} = \frac{3}{4} = 0,75$ ή 75 %.

ΑΣΚΗΣΗ 8. Σε κλειστό δοχείο όγκου 41 L και σε σταθερή θερμοκρασία 127 °C βρίσκονται σε χημική ισορροπία 4 mol Γ, 1 mol Α και 0,25 mol Β σύμφωνα με τη χημική εξίσωση $A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(g)$.

Γ1) Να υπολογίσετε τη σταθερά της χημικής ισορροπίας της παραπάνω αντίδρασης.

Γ2) Στο δοχείο σε σταθερή θερμοκρασία προσθέτουμε 0,75 mol Β. Να υπολογίσετε τη νέα χημική σύσταση του δοχείου μετά την ισορροπία.

Γ3) Να υπολογίσετε την ολική πίεση στη νέα χημική ισορροπία.

Γ4) Να υπολογίσετε την ολική πίεση που ασκείται στο δοχείο όταν η θερμοκρασία ανέλθει στους 727 °C.

Λύση

Γ1)

$$\text{Για την ισορροπία ισχύει: } K_c = \frac{[\Gamma]^2}{[A] \cdot [B]} \Rightarrow K_c = \frac{\left(\frac{4}{V}\right)^2}{\frac{1}{V} \cdot \frac{0,25}{V}} \Rightarrow K_c = 64.$$

Γ2)

Με την προσθήκη της ποσότητας του Β η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά και έχουμε:



$$\text{Αρχ.} \quad 1 \quad 0,25 + 0,75 \quad 4$$

$$\text{Αντ.} \quad \psi \quad \psi$$

$$\text{Παρ.} \quad - \quad - \quad 2\psi + 4$$

$$\text{Χ.Ι.} \quad 1 - \psi \quad 1 - \psi \quad 2\psi + 4$$

Με αντικατάσταση στη K_c προκύπτει:

$$64 = \frac{\left(\frac{2\psi + 4}{V}\right)^2}{\left(\frac{1 - \psi}{V}\right)^2} \text{ γνωρίζοντας δε ότι } 0 < \psi < 1 \text{ έχουμε μόνο τη θετική λύση δηλαδή:}$$

$$8 = \frac{\left(\frac{4 + 2\psi}{V}\right)}{\left(\frac{1 - \psi}{V}\right)} \Rightarrow 8 - 8\psi = 4 + 2\psi \Rightarrow 4 = 10\psi \Rightarrow \psi = 0,4. \text{ Συνεπώς στο δοχείο στη}$$

νέα ισορροπία έχουμε : $n_A = 0,6 \text{ mol}$, $n_B = 0,6 \text{ mol}$ και $n_\Gamma = 4,8 \text{ mol}$.

Γ3) Απο την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων ισχύει : $P_{\text{ολική}} V = n_{\text{ολικά}} RT$

$$\text{άρα } P_{\text{ολική}} = \frac{n_{\text{ολικά}} RT}{V} \Rightarrow P_{\text{ολική}} = \frac{6 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 400 \text{ K}}{41 \text{ L}} = 4,8 \text{ atm}.$$

Γ4) Με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίζεται και τα επιμέρους mol κάθε συστατικού μεταβάλλονται, όμως τα συνολικά mol παραμένουν σταθερά ($\Delta n = 0$) και ίσα με 6 mol. Επομένως:

$$P'_{\text{ολική}} = \frac{n_{\text{ολικά}} RT'}{V} \Rightarrow P'_{\text{ολική}} = \frac{6 \cdot 0,082 \cdot 1000}{41} \text{ atm} = 12 \text{ atm}.$$

ΑΣΚΗΣΗ 9. Σε κλειστό, κενό δοχείο όγκου 20 L εισάγονται 4 mol φωσγενίου (COCl_2). Διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία στους 227 °C αποκαθίσταται η ισορροπία $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, στην οποία διαπιστώθηκε ότι το αέριο μείγμα ασκεί πίεση 12,3 atm.

Γ1) Να υπολογίσετε την απόδοση και την τιμή της K_c της αντίδρασης στους 227 °C.

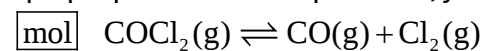
Γ2) Διατηρώντας τη θερμοκρασία σταθερή μεταβάλλουμε τον όγκο του δοχείου. Στη νέα θέση ισορροπίας η απόδοση της αντίδρασης αυξήθηκε κατά 25% ως προς την αρχική απόδοση. Να υπολογίσετε τη μεταβολή που έγινε στον όγκο του δοχείου.

Γ3) Να υπολογίσετε ποια ποσότητα COCl_2 θα έπρεπε να προσθέσουμε στην αρχική ισορροπία, ώστε στη νέα θέση ισορροπίας να περιέχονται στο δοχείο 3 mol Cl_2 . Κατά τη μεταβολή αυτή να θεωρήσετε ότι δεν αλλάζει ούτε ο όγκος του δοχείου ούτε η θερμοκρασία.

Λύση

Γ1)

Γράφουμε το πινακάκι μεταβολής των mol.



Αρχ. 4 — —

Αντ. x — —

Παρ. — x x

Χ.Ι. 4-x x x

Παρατηρούμε ότι $n_{\text{αερίων, ολικό}} = [(4-x) + x + x] \text{ mol} = (4+x) \text{ mol}$.

Από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων έχουμε:

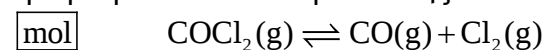
$$P \cdot V = n_{\text{αερίων, ολικό}} \cdot R \cdot T \Rightarrow n_{\text{αερίων, ολικό}} = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \Rightarrow 4 + x = \frac{12,3 \cdot 20}{0,082 \cdot 500} \Rightarrow 4 + x = 6 \Rightarrow x = 2$$

$$\text{Συνεπώς, } \alpha = \frac{2}{4} = 0,5 \text{ και } K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{\left(\frac{2}{20}\right) \cdot \left(\frac{2}{20}\right)}{\frac{2}{20}} = 0,1.$$

Γ2)

Η νέα απόδοση είναι $\alpha' = 1,25\alpha = 1,25 \cdot 0,5 = 0,625$. Η απόδοση αυξήθηκε, άρα η ισορροπία μετακινήθηκε προς τα προϊόντα, δηλαδή προς την κατεύθυνση που σχηματίζονται περισσότερα mol αερίων. Συνεπώς, αυξήσαμε τον όγκο του δοχείου με αποτέλεσμα να μειωθεί η ολική πίεση.

Γράφουμε το πινακάκι μεταβολής των mol.



Αρχ.Χ.Ι. 2 2 2

Μεταβ. ↓ P ⇒ προς τα προϊόντα

Αρχ. 2 2 2

Αντ. ψ — —

Παρ. — ψ ψ

Νέα Χ.Ι. 2-ψ 2+ψ 2+ψ

Τα mol του φωσγενίου που αντέδρασαν, από την αρχική ποσότητα ως τη 2^η ισορροπία είναι $4 - (2 - \psi) = 2 + \psi$.

Οπότε, από την απόδοση προκύπτει: $\alpha' = \frac{2 + \psi}{4} \Rightarrow 0,625 = \frac{2 + \psi}{4} \Rightarrow \psi = 0,5$.

Άρα στη νέα ισορροπία έχουμε 1,5 mol COCl₂, 2,5 mol CO και 2,5 mol Cl₂.

Η θερμοκρασία είναι σταθερή, άρα η K_c μένει ίδια, συνεπώς

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} \Rightarrow 0,1 = \frac{\left(\frac{2,5}{V'}\right) \cdot \left(\frac{2,5}{V'}\right)}{\frac{1,5}{V'}} \Rightarrow V' = 41,67 \text{ L}.$$

Γ3)

Έστω ότι πρέπει να προσθέσουμε ω mol COCl₂. Γράφουμε το πινακάκι μεταβολής των mol.

mol	COCl ₂ (g) ⇌ CO(g) + Cl ₂ (g)		
Αρχ.Χ.Ι.	2	2	2
Μεταβ.	+ω		
Αρχ.	2+ω	2	2
Αντ.	φ	–	–
Παρ.	–	φ	φ
Νέα Χ.Ι.	2+ω–φ	2+φ	2+φ

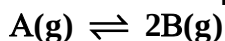
Δίνεται ότι: $n_{\text{Cl}_2} = 3 \Rightarrow 2 + \phi = 3 \Rightarrow \phi = 1$. Άρα στη νέα ισορροπία έχουμε 1+ω mol COCl₂, 3 mol CO και 3 mol Cl₂.

Η θερμοκρασία είναι σταθερή, άρα η K_c μένει ίδια, συνεπώς

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} \Rightarrow 0,1 = \frac{\left(\frac{3}{20}\right) \cdot \left(\frac{3}{20}\right)}{\frac{1 + \omega}{20}} \Rightarrow 0,1 \cdot (1 + \omega) = \frac{9}{20} \Rightarrow 1 + \omega = 4,5 \Rightarrow \omega = 3,5.$$

Πρέπει να προσθέσουμε, επιπλέον, 3,5 mol COCl₂.

ΑΣΚΗΣΗ 10. Σε κλειστό δοχείο (Δ_1) μεταβλητού όγκου, όταν ο όγκος είναι 12 L υπάρχουν σε ισορροπία 2 mol A και 4 mol B σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



Όταν μειωθεί ο όγκος και γίνει V_2 η ποσότητα σε mol του ενός αερίου στη νέα ισορροπία είναι ελαττωμένη κατά 25%, σε σχέση με την αρχική του ποσότητα.

Γ1) Να υπολογίσετε τον όγκο V_2 .

Γ2) Να υπολογίσετε τον όγκο V_3 , που πρέπει να έχει το δοχείο για να περιέχει ισομοριακό μείγμα των A και B.

Γ3) Σε άλλο δοχείο (Δ_2) σταθερού όγκου V_4 εισάγεται ποσότητα του αερίου B και μετατρέπεται σε A με απόδοση 50%.

α. Να υπολογίσετε την % (v/v) του A στο μείγμα ισορροπίας.

β. Να υπολογίσετε την % (w/w) του B στο μείγμα ισορροπίας.

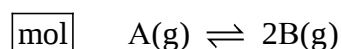
Δίνεται ότι όλες οι ισορροπίες γίνονται στην ίδια θερμοκρασία.

Λύση

Γ1)

$$\text{Ισχύει: } K_c = \frac{[B]^2}{[A]} \Rightarrow K_c = \frac{\left(\frac{4}{12}\right)^2}{\frac{2}{12}} \Rightarrow K_c = \frac{2}{3}.$$

Αφού ο όγκος μειώνεται η πίεση θα αυξηθεί και το σύστημα θα κινηθεί προς την κατεύθυνση που μειώνονται τα συνολικά mol αερίων, δηλαδή προς τα αντιδρώντα. Το αέριο που ελαττώθηκε είναι το B. Έτσι: $n_B' = 0,75 \cdot n_B = 0,75 \cdot 4 \text{ mol} = 3 \text{ mol}$.



Αρχ. 2 4

Μεταβ. $\uparrow P \Rightarrow$ προς αντιδρ.

Αντ. – 2x

Παρ. x –

X.I. 2+x 4-2x

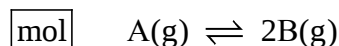
Για το B δίνεται: $n_B' = 3 \text{ mol} \Rightarrow (4-2x) \text{ mol} = 3 \text{ mol} \Rightarrow x = 0,5$, επομένως $n_A' = 2,5 \text{ mol}$. Η θερμοκρασία δεν μεταβάλλεται, άρα η K_c παραμένει ίδια.

$$\text{Έστω } V_2 = \psi L, \text{ τότε: } K_c = \frac{[B]^2}{[A]} \Rightarrow \frac{2}{3} = \frac{\left(\frac{3}{\psi}\right)^2}{\frac{2,5}{\psi}} \Rightarrow \frac{2}{3} = \frac{9}{2,5\psi} \Rightarrow \psi = 5,4. \text{ Άρα}$$

$$V_2 = 5,4 L$$

Γ2)

Πρέπει να μειωθούν τα mol του B για να ισχύει στη νέα ισορροπία $n_B'' = n_A''$, συνεπώς πρέπει να μειωθεί περαιτέρω ο όγκος του δοχείου.



Αρχ. 2 4

Μεταβ. $\uparrow P \Rightarrow$ προς αντιδρ.

Αντ. – 2φ

Παρ. φ –

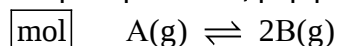
X.I. 2 + φ 4 – 2φ

Στη νέα ισορροπία δίνεται ότι: $n_B'' = n_A'' \Rightarrow 2 + \varphi = 4 - 2\varphi \Rightarrow \varphi = \frac{2}{3}$.

$$\text{Έστω } V_3 = \omega L, \text{ τότε } K_c = \frac{[B]^2}{[A]} \Rightarrow \frac{2}{3} = \frac{\left(\frac{8/3}{\omega}\right)^2}{\frac{8/3}{\omega}} \Rightarrow \frac{2}{3} = \frac{8}{3\omega} \Rightarrow \omega = 4. \text{ Άρα } V_3 = 4 L$$

Γ3)

α. Κρατάμε ίδια τη μορφή της χημικής εξίσωσης για να ισχύει ή ίδια K_c .



Αρχ. – n

Αντ. – 2z

Παρ. z –

X.I. z n – 2z

Δίνεται ότι: $\alpha = 0,5 \Rightarrow \frac{2z}{n} = 0,5 \Rightarrow n = 4z$ (1). Συνεπώς, το αέριο μείγμα αποτελείται από z mol A και 2z mol B.

Γνωρίζουμε ότι σε ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας η αναλογία mol είναι και αναλογία όγκων για τα αέρια σώματα, συνεπώς $\frac{V_A}{V_{\text{ολικό}}} = \frac{1}{3} \Rightarrow V_A = \frac{1}{3} V_{\text{ολικό}}$.

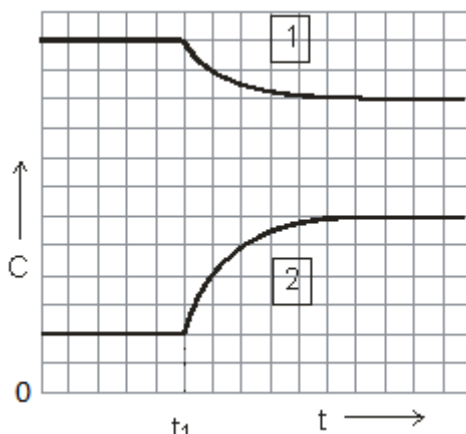
Οπότε η περιεκτικότητα του A είναι 33,33 % v/v.

β. Στα χημικά φαινόμενα η μάζα των αντιδρώντων είναι ίση με τη μάζα των προϊόντων (η μάζα διατηρείται), οπότε

$$\frac{m_{B,XI}}{m_{\text{ολικό}}} = \frac{m_{B,XI}}{m_{B,\text{αρχικά}}} = \frac{n_{B,XI} \cdot Mr}{n_{B,\text{αρχικά}} \cdot Mr} = \frac{2z}{4z} \Rightarrow m_{B,XI} = \frac{1}{2} m_{\text{ολικό}}$$

Οπότε η περιεκτικότητα του B είναι 50 % w/w.

ΑΣΚΗΣΗ 11. Σε δοχείο σταθερού όγκου εισάγονται οι ουσίες Α και Β. Το δοχείο θερμαίνεται σε κατάλληλη θερμοκρασία και το χημικό σύστημα καταλήγει στην ισορροπία $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(g)$. Τη στιγμή t_1 ελαττώνουμε απότομα τη θερμοκρασία και μετά από λίγο το χημικό σύστημα φθάνει σε νέα ισορροπία, για την οποία ισχύει $K_c' = 30K_c$. Το διάγραμμα που ακολουθεί περιγράφει δύο από τις καμπύλες αντίδρασης ανάμεσα στις δύο θέσεις ισορροπίας.



- Γ1) Να εξηγήσετε σε ποια συστατικά αναφέρονται οι καμπύλες 1 και 2.
 Γ2) Να εξηγήσετε αν αντίδραση είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.
 Γ3) α. Να υπολογίσετε την απόδοση της αντίδρασης μέχρι την πρώτη ισορροπία.
 β. Να υπολογίσετε την συνολική απόδοση της αντίδρασης.

Λύση

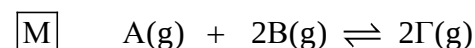
Γ1)

Η καμπύλη 2 δείχνει αύξηση συγκεντρώσεων και η καμπύλη 1 μείωση, συνεπώς η μία αφορά αντιδρών και η άλλη προϊόν. Επιπλέον, η καμπύλη 2 δείχνει διπλάσιο ρυθμό μεταβολής από την καμπύλη 1, συνεπώς η καμπύλη 1 αναφέρεται στην ουσία Α και η καμπύλη 2 αναφέρεται στην ουσία Γ.

Γ2) Με την ελάττωση της θερμοκρασίας ευνοούνται οι εξώθερμες αντιδράσεις. Στην περίπτωση αυτή με την ελάττωση της θερμοκρασίας ευνοήθηκε η κατεύθυνση των προϊόντων, συνεπώς η αντίδραση είναι εξώθερμη.

Γ3)

α. Παρατηρούμε ότι στον άξονα των συγκεντρώσεων δεν δίνονται τιμές. Ας θεωρήσουμε ότι κάθε υποδιαίρεση του άξονα των συγκεντρώσεων αντιστοιχεί σε συγκέντρωση C. Επειδή, όλα τα συστατικά βρίσκονται στο ίδιο δοχείο μπορούμε να γράψουμε το πινακάκι μεταβολών ποσοτήτων σε συγκεντρώσεις.



1^η X.I. 12C xC 2C

Αντ. 2C 4C –

Παρ. – – 4C

2^η X.I. 10C (x–4)C 6C

Για τις δύο ισορροπίες έχουμε:

$$K_c = \left(\frac{[\Gamma]}{[B]} \right)^2 \cdot \frac{1}{[A]} = \left(\frac{2C}{xC} \right)^2 \cdot \frac{1}{12C} = \frac{4}{x^2} \cdot \frac{1}{12C} \quad \text{και}$$

$$K'_c = \left(\frac{[\Gamma]'}{[B]'} \right)^2 \cdot \frac{1}{[A]'} = \left(\frac{6C}{(x-4)C} \right)^2 \cdot \frac{1}{10C} = \frac{36}{(x-4)^2} \cdot \frac{1}{10C}.$$

Δίνεται ότι $K'_c = 30 K_c$, οπότε καταλήγουμε:

$$\frac{36}{(x-4)^2 \cdot 10} = 30 \frac{4}{x^2 \cdot 12} \Rightarrow \frac{x^2}{(x-4)^2} = \frac{10^2}{6^2} \Rightarrow \frac{x}{(x-4)} = \pm \frac{10}{6} \Rightarrow x_1 = 10 \text{ και } x_2 = 2,5.$$

Η λύση $x=2,5$ απορρίπτεται, αφού $x-4 > 0 \Rightarrow x > 4$.

Έστω ότι οι αρχικές συγκεντρώσεις που εισήχθησαν στο δοχείο είναι $C_{A, αρχ.} = \alpha C$ Μ και $C_{B, αρχ.} = \beta C$ Μ και ότι αντέδρασαν ψC από την Α. Το πινακάκι μεταβολής ποσοτήτων είναι:

[M]	$A(g)$	$+ 2B(g)$	$\rightleftharpoons 2\Gamma(g)$
Αρχ.	αC	βC	–
Αντ.	ψC	$2\psi C$	–
Παρ.	–	–	$2\psi C$
X.I.	$(\alpha - \psi)C$	$(\beta - 2\psi)C$	$2\psi C$

Από το διάγραμμα και το γεγονός ότι $x = 10$ έχουμε:

Για την ουσία Γ: $2\psi C = 2C \Rightarrow \psi = 1$.

Για την ουσία Α: $(\alpha - \psi)C = 12C \Rightarrow \alpha - 1 = 12 \Rightarrow \alpha = 13$.

Για την ουσία Β: $(\beta - 2\psi)C = 10C \Rightarrow \beta - 2 = 10 \Rightarrow \beta = 12$.

Επομένως, $C_{A, αρχ.} = 13C$ Μ και $C_{B, αρχ.} = 12C$ Μ

Είναι εμφανές ότι η ουσία Β είναι σε έλλειμμα, συνεπώς $\alpha = \frac{2C}{12C} = \frac{1}{6}$.

Β. Για να βρω τη συνολική απόδοση γράφω το πινακάκι από την αρχική κατάσταση μέχρι τη 2^η ισορροπία.

[M]	$A(g)$	$+ 2B(g)$	$\rightleftharpoons 2\Gamma(g)$
Αρχ.	$13C$	$12C$	–
Αντ.	$(1+2)C$	$(2+4)C$	–
Παρ.	–	–	$(2+4)C$
2 ^η X.I.	$10C$	$6C$	$6C$

Η Β είναι σε έλλειμμα, συνεπώς $\alpha' = \frac{6C}{12C} = \frac{1}{2}$.

ΑΣΚΗΣΗ 12. Σε κενό δοχείο όγκου V L εισάγονται 6 mol COCl_2 και θερμαίνονται στους θ °C. Στη Χημική ισορροπία στο δοχείο περιέχονται 4 mol COCl_2 , 2 mol CO και 2 mol Cl_2 , στους θ °C, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$.

Υπό σταθερή θερμοκρασία, υποδιπλασιάζουμε τον όγκο του δοχείου και ταυτόχρονα προσθέτουμε 9 mol COCl_2 .

Γ1) Να υπολογίσετε τη σύσταση του μίγματος στη νέα Χ.Ι.

Γ2) Η συνολική απόδοση αυξήθηκε ή μειώθηκε με την παρέμβαση αυτή.

Λύση

Γ1) Από την αρχική ισορροπία προσδιορίζουμε την σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης.

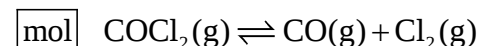
$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{\frac{n_{\text{CO}}}{V} \cdot \frac{n_{\text{Cl}_2}}{V}}{\frac{n_{\text{COCl}_2}}{V}} = \frac{2 \cdot 2}{4V} = \frac{1}{V}.$$

Με την αλλαγή του όγκου και την προσθήκη ποσότητας COCl_2 μεταβλήθηκαν οι συγκεντρώσεις και των τριών συστατικών.

Άρα πρέπει να χρησιμοποιηθεί ο λόγος Q_c για να προσδιοριστεί προς τα που θα μετακινηθεί η ισορροπία.

$$Q_c = \frac{[\text{CO}]' \cdot [\text{Cl}_2]'}{[\text{COCl}_2]'} = \frac{\frac{2}{0,5V} \cdot \frac{2}{0,5V}}{\frac{4+9}{0,5V}} = \frac{4}{13 \cdot 0,5V} = \frac{4}{6,5V}.$$

Αφού $Q_c < K_c$ η αντίδραση θα μετακινηθεί προς τα προϊόντα.



Αρχ. 13 2 2

A / Π x x x

X.I. 13-x 2+x 2+x

Αφού η θερμοκρασία παραμένει σταθερή θα έχουμε ίδια τιμή για την K_c .

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} \Rightarrow \frac{1}{V} = \frac{\frac{2+x}{0,5V} \cdot \frac{2+x}{0,5V}}{\frac{13-x}{0,5V}} \Rightarrow \frac{1}{V} = \frac{(2+x)^2}{(13-x) \cdot 0,5V} \Rightarrow$$

$$13-x = 2(2+x)^2 \Rightarrow 2x^2 + 9x - 5 = 0 \xrightarrow{\Delta=81+40=121} x_1 = 0,5 \text{ δεκτό } x_2 = -5 \text{ απορρίπτεται.}$$

Η σύσταση του μείγματος στη νέα Χ.Ι. θα είναι $12,5 \text{ mol COCl}_2$, $2,5 \text{ mol CO}$ και $2,5 \text{ mol Cl}_2$.

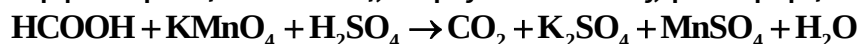
$$\text{Γ2) Η απόδοση στην πρώτη Χ.Ι. είναι } \alpha = \frac{n_{\text{COCl}_2 \text{ που αντέδρασαν}}}{n_{\text{COCl}_2 \text{ αρχικά}}} = \frac{2}{6} = \frac{1}{3}.$$

$$\text{Η απόδοση στην νέα Χ.Ι. είναι } \alpha' = \frac{n'_{\text{COCl}_2 \text{ που αντέδρασαν}}}{n_{\text{COCl}_2 \text{ αρχικά}} + n_{\text{COCl}_2 \text{ που προστέθηκαν}}} = \frac{2,5}{6+9} = \frac{1}{6}.$$

Επισημαίνεται ότι παρ' όλο που η Χ.Ι. μετατοπίστηκε προς τα προϊόντα με τη συγκεκριμένη παρέμβαση, η απόδοσή της μειώθηκε.

Προβλήματα - Τύπου Δ

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 1. Σε 4 L υδατικού διαλύματος HCOOH 0,5 M προσθέτουμε τη στοιχειομετρικώς απαιτούμενη ποσότητα διαλύματος KMnO_4 0,5 M οξινισμένου με H_2SO_4 , οπότε το μυρμηκικό οξύ μετατρέπεται πλήρως σε CO_2 , σύμφωνα με την ακόλουθη, χωρίς συντελεστές, μονόδρομη αντίδραση.



Το παραγόμενο αέριο CO_2 συλλέγεται ποσοτικά σε κενό δοχείο όγκου 41 L (δοχείο Δ).

Δ1) Να υπολογίσετε το όγκο του όξινου διαλύματος KMnO_4 που απαιτήθηκε.

Δ2) Σε άλλο υδατικό διάλυμα, HCOOH όγκου 4 L, προσθέτουμε περίσσεια Mg. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι ποσοτική και το παραγόμενο H_2 συλλέγεται και διαβιβάζεται και αυτό στο δοχείο Δ.

Στο δοχείο Δ, στο οποίο υπάρχει περίσσεια H_2 , πραγματοποιείται η αμφίδρομη αντίδραση $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ με $K_c = 0,25$ και απόδοση 0,6. Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση του δεύτερου διαλύματος HCOOH .

Λύση

Δ1) $n_{\text{HCOOH}} = C \cdot V = 0,5 \cdot 4 \text{ mol} = 2 \text{ mol}$



Αντ./Παρ.	2	$\frac{2}{5} \cdot 2$	2
-----------	---	-----------------------	---

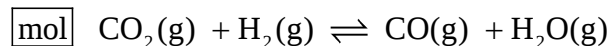
Για το KMnO_4 ισχύει: $C = \frac{n}{V} \Rightarrow V = \frac{n}{C} \Rightarrow V = \frac{4/5}{0,5} \text{ L} = 1,6 \text{ L}$

Δ2)



Αντ./Παρ.	2ψ	ψ
-----------	----	---

Γράφουμε το πινακάκι μεταβολής mol για την αμφίδρομη αντίδραση.



Αρχ.	2	ψ	—	—
------	---	---	---	---

Αντ.	ω	ω	—	—
------	---	---	---	---

Παρ.	—	—	ω	ω
------	---	---	---	---

Χ.Ι.	2—ω	ψ—ω	ω	ω
------	-----	-----	---	---

Δίνεται ότι το CO_2 είναι σε έλλειμμα, άρα $\alpha = \frac{\omega}{2} \Rightarrow \frac{\omega}{2} = 0,6 \Rightarrow \omega = 1,2$.

Επίσης, από το νόμο της χημικής ισορροπίας έχουμε:

$$K_c = \frac{\left(\frac{\omega}{V}\right)\left(\frac{\omega}{V}\right)}{\left(\frac{2-\omega}{V}\right)\left(\frac{\psi-\omega}{V}\right)} \Rightarrow 0,25 = \frac{1,2 \cdot 1,2}{(2-1,2)(\psi-1,2)} \Rightarrow (\psi-1,2) = \frac{1,2 \cdot 1,2}{0,8 \cdot 0,25} \Rightarrow \psi = 8,4$$

Επομένως, $C'_{\text{HCOOH}} = \frac{n'_{\text{HCOOH}}}{V'_{\text{HCOOH}}} \Rightarrow C'_{\text{HCOOH}} = \frac{2 \cdot 8,4 \text{ mol}}{4 \text{ L}} = 4,2 \text{ M} .$

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 2. Σε κλειστό δοχείο 10 L εισάγουμε μείγμα H_2 και N_2 . Σε κατάλληλες συνθήκες, μετά από 200 s και με μέση ταχύτητα αντίδρασης $2 \cdot 10^{-4} M \cdot s^{-1}$, επέρχεται ισορροπία, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. Στην ισορροπία υπάρχει ισομοριακό μείγμα όλων των συστατικών.

Δ1) Να υπολογίσετε τη ποσότητα της αμμωνίας που σχηματίστηκε, σε mol.

Δ2) Να υπολογίσετε την απόδοση και την K_c της αντίδρασης.

Δ3) Μεταφέρουμε ποσοτικά το μείγμα ισορροπίας σε νέο δοχείο όγκου V L, στην ίδια θερμοκρασία. Αν στη νέα ισορροπία η συγκέντρωση του N_2 είναι ίση με τη μισή συγκέντρωση της NH_3 , να υπολογίσετε τον όγκο του νέου δοχείου.

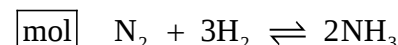
Λύση

Δ1)

$$U = \frac{1}{2} \frac{\Delta C_{NH_3}}{\Delta t} \Rightarrow \Delta C_{NH_3} = 2U \cdot \Delta t \Rightarrow \frac{n_{NH_3} - 0}{V_{\text{δοχ.}}} = 2 \cdot U \cdot \Delta t \Rightarrow$$

$$n_{NH_3} = 2 \cdot 2 \cdot 10^{-4} \cdot 200 \cdot 10 \text{ mol} = 0,8 \text{ mol}$$

Δ2) Έστω αρχικά n_1 mol N_2 και n_2 mol H_2 , τότε έχουμε :



Αρχ. n_1 n_2 —

Αντ. x $3x$ —

Παρ. — — $2x$

X.I. $n_1 - x$ $n_2 - 3x$ $2x$

Βρήκαμε ότι $2x = 0,8 \Rightarrow x = 0,4$.

Δίνεται ότι: $n_1 - x = 2x \Rightarrow n_1 = 3 \cdot 0,4 = 1,2$ και $n_2 - 3x = 2x \Rightarrow n_2 = 5 \cdot 0,4 = 2$.

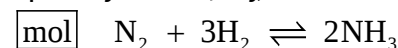
Άρα αρχικά εισήχθησαν στο δοχείο 1,2 mol N_2 και 2 mol H_2 και το μείγμα της ισορροπίας περιέχει 0,8 mol από κάθε συστατικό.

Τα 1,2 mol N_2 απαιτούν 3,6 mol H_2 , συνεπώς H_2 είναι σε έλλειμμα, οπότε

$$\alpha = \frac{3x}{n_2} = \frac{3 \cdot 0,4}{2} = 0,6.$$

$$\text{Επίσης, } K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} = \frac{\left(\frac{0,8}{10}\right)^2}{\frac{0,8}{10} \cdot \left(\frac{0,8}{10}\right)^3} = \frac{100}{0,64} = 156,25.$$

Δ3) Θα οδηγηθούμε στο ίδιο αποτέλεσμα αν οι υπολογισμοί μας ξεκινήσουν από τις αρχικές ποσότητες, στο νέο όγκο.



Αρχ. 1,2 2 —

Αντ. ψ 3ψ —

Παρ. — — 2ψ

X.I. $1,2 - \psi$ $2 - 3\psi$ 2ψ

Επίσης $\frac{1,2-\psi}{V} = \frac{1}{2} \frac{2\psi}{V} \Rightarrow \psi = 0,6$. Με αντικατάσταση στη K_c έχουμε :

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} \Rightarrow \frac{100}{0,64} = \frac{\left(\frac{1,2}{V}\right)^2}{\frac{0,6}{V} \cdot \left(\frac{0,2}{V}\right)^3} \Rightarrow V = 0,72$$

Έτσι, $V_{\text{δοχείου}} = 0,72 \text{ L}$.

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3. Σε δοχείο μεταβλητού όγκου εισάγουμε n mol N_2O_4 . Όταν ο όγκος του δοχείου είναι 1 L και η θερμοκρασία θ °C, στο δοχείο αποκαθίσταται η χημική ισορροπία $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$, η οποία έχει απόδοση ίση με 0,6 και $K_c = 7,2$.

Δ1) Να υπολογίσετε πόσα mol N_2O_4 εισήχθησαν στο δοχείο.

Δ2) Διατηρώντας τον όγκο του δοχείου σταθερό μειώνεται η θερμοκρασία στους θ_1 °C, οπότε, συνολικά, περιέχονται 3 mol αερίων στο δοχείο.

α. Να υπολογίσετε τη νέα τιμή της σταθεράς χημικής ισορροπίας.

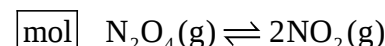
β. Να εξηγήσετε αν η αντίδραση είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη.

Δ3) Διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία στους θ_1 °C μεταβάλλουμε τον όγκο του δοχείου ώστε η συνολική απόδοση να φθάσει στο 0,75. Να υπολογίσετε τον νέο όγκο του δοχείου.

Δ4) Διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία στους θ_1 °C, αφενός επαναφέρουμε τον όγκο του δοχείου στο 1 L και αφετέρου προσθέτουμε ποσότητα N_2O_4 . Στη νέα ισορροπία διαπιστώνεται ότι η ποσότητα του NO_2 είναι ίση με αυτή που είχαμε στη χημική ισορροπία του πρώτου πειράματος. Να προσδιορίσετε την ποσότητα N_2O_4 που προστέθηκε στο δοχείο

Λύση

Δ1) Έστω ότι αντέδρασαν x mol N_2O_4 .



Αρχ. n —

Αντ. x —

Παρ. — $2x$

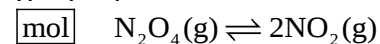
X.I. $n - x$ $2x$

Δίνεται ότι: $\alpha_1 = 0,6 \Rightarrow \frac{x}{n} = 0,6 \Rightarrow x = 0,6n$. Άρα, στην ισορροπία υπάρχουν $0,4n$ mol N_2O_4 και $1,2n$ mol NO_2 . Από το νόμο της χημικής ισορροπίας έχουμε:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} \Rightarrow 7,2 = \frac{\left(\frac{1,2n}{1}\right)^2}{\frac{0,4n}{1}} \Rightarrow n = 2. \text{ Συνεπώς, εισήχθησαν στο δοχείο } 2 \text{ mol}$$

N_2O_4 και στην 1^η ισορροπία συνυπάρχουν $0,8$ mol N_2O_4 και $2,4$ NO_2 .

Δ2) Το αποτέλεσμα δεν αλλάζει αν οι υπολογισμοί γίνουν ξεκινώντας από την αρχική ποσότητα N_2O_4 ή αν γίνουν από τη μία θέση ισορροπίας στην άλλη. Επειδή, οι υπολογισμοί είναι λίγο απλούστεροι όταν γίνονται από την αρχική ποσότητα, γράφουμε το ακόλουθο πίνακάκι μεταβολών mol:



Αρχ. 2 —

Αντ. ψ —

Παρ. — 2ψ

2^η X.I. $2 - \psi$ 2ψ

Δίνεται ότι, $n_{\text{ολικά}} = 3 \text{ mol} \Rightarrow (2 - \psi) + 2\psi = 3 \Rightarrow \psi = 1$. Δηλαδή στην 2^η ισορροπία θα υπάρχουν 1 mol N_2O_4 και 2 mol NO_2 .

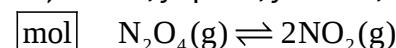
α. Η νέα τιμή της σταθεράς ισορροπίας είναι: $K_c' = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{\left(\frac{2}{1}\right)^2}{\frac{1}{1}} = 4$

β. Με μείωση της θερμοκρασίας ($\theta > \theta_1$) κάθε ισορροπία πηγαίνει προς την εξώθερμη κατεύθυνση.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση η ισορροπία πήγε προς τα αντιδρώντα.

Συνεπώς, η αντίδραση $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ είναι ενδόθερμη.

Δ3) Επί της αρχικής ποσότητας προκύπτει το παρακάτω πινακάκι μεταβολών mol:



Αρχ. 2 –

Αντ. ω –

Παρ. – 2ω

3^η X.I. 2 – ω 2ω

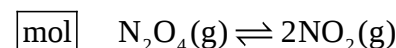
Δίνεται ότι: $\alpha = 0,75 \Rightarrow \frac{\omega}{2} = 0,75 \Rightarrow \omega = 1,5$. Άρα, στην 3^η ισορροπία θα υπάρχουν

0,5 mol N_2O_4 και 3 mol NO_2 . Επειδή, η θερμοκρασία παρέμεινε στους θ_1 °C η

τιμή της K_c' δεν άλλαξε. Επομένως, $K_c' = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} \Rightarrow 4 = \frac{\left(\frac{3}{V}\right)^2}{\frac{0,5}{V}} \Rightarrow V = 4,5$.

Ο όγκος του δοχείου στην περίπτωση αυτή έγινε 4,5 L.

Δ4) Έστω ότι προστέθηκε λ mol N_2O_4 στο δοχείο.



Αρχ. 2 + λ –

Αντ. φ –

Παρ. – 2φ

4^η X.I. 2 + λ – φ 2φ

Για το NO_2 δίνεται ότι: $2\phi = 2,4 \Rightarrow \phi = 1,2$. Κατά συνέπεια, στην ισορροπία θα υπάρχουν (0,8 + λ) mol N_2O_4 και 2,4 mol NO_2 . Λαμβάνοντας υπόψη ότι η θερμοκρασία δεν άλλαξε ισχύει:

$$K_c' = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} \Rightarrow 4 = \frac{\frac{2,4^2}{1}}{\frac{0,8 + \lambda}{1}} \Rightarrow 0,8 + \lambda = 1,44 \Rightarrow \lambda = 0,64$$

Άρα προσθέσαμε επιπλέον 0,64 mol N_2O_4 .

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 4. Σε κενό, κλειστό δοχείο Α μεταβλητού όγκου, εισάγουμε 4 mol CaCO_3 . Θερμαίνουμε το δοχείο στους 1.100 K, οπότε το CaCO_3 αρχίζει να διασπάται σύμφωνα με την εξίσωση: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta H > 0$, η οποία έχει $K_c = 0,02$.

Δ1) Να υπολογίσετε τα mol CO_2 που υπάρχουν στο δοχείο και την απόδοση της αντίδρασης, όταν ο όγκος του Α παραμένει σταθερός και ίσος με 5 L.

Δ2) Ποιος από τους ακόλουθους τρόπους θεωρείτε ότι είναι ο καταλληλότερος για να αυξηθεί η απόδοση της αντίδρασης:

i. Προσθέτουμε μεγαλύτερη ποσότητα CaCO_3 , στο δοχείο των 5 L.

ii. Αυξάνουμε πολύ τη θερμοκρασία, στο δοχείο των 5 L.

iii. Αυξάνουμε πολύ τον όγκο του δοχείου Α.

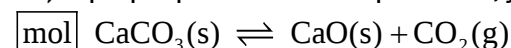
Δ3) Μεταβάλλουμε τον όγκο του δοχείου και βρίσκουμε ότι στην ισορροπία η μάζα των στερεών είναι ίση με 378 g. Να υπολογίσετε το νέο όγκο του δοχείου Α και την απόδοση της αντίδρασης.

Δ4) Να υπολογίσετε τον λόγο των πιέσεων στο δοχείο όταν ο όγκος του είναι 7 L και όταν είναι 200 L.

Δίνονται οι σχετικές μοριακές μάζες $M_{\text{r}_{\text{CaCO}_3}} = 100$, $M_{\text{r}_{\text{CaO}}} = 56$ και $M_{\text{r}_{\text{CO}_2}} = 44$ και ότι η θερμοκρασία σε όλες τις διεργασίες παραμένει σταθερή.

Λύση

Δ1) Γράφουμε το πινακάκι μεταβολής mol για την αντίδραση.



Αρχ. 4 — —

Αντ. x_1 — —

Παρ. — x_1 x_1

X.I $4 - x_1$ x_1 x_1

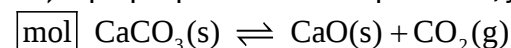
$$K_c = [\text{CO}_2] \Rightarrow 0,02 = \frac{x_1}{5} \Rightarrow x_1 = 0,1. \text{ Επίσης, } \alpha_1 = \frac{x_1}{4} = \frac{0,1}{4} = 0,025 \text{ ή } 2,5\%.$$

Ακόμη, στην ισορροπία υπάρχουν 3,9 mol CaCO_3 , 0,1 mol CaO και 0,1 mol CO_2 .

Δ2) Η αντίδραση είναι ενδόθερμη, η αύξηση της θερμοκρασίας θα αυξήσει την απόδοση της αντίδρασης, όμως έχει σημαντικό κόστος και ποτέ δεν θα κάνει την απόδοση 100 %. Αντίθετα, αύξηση του όγκου καθιστά την αντίδραση μονόδρομη από ένα όγκο και μετά.

Παρατήρηση: Η συγκεκριμένη αντίδραση συνήθως γίνεται σε θερμοκρασία περί τους 1.100 K και σε ανοικτό σύστημα (δοχείο) για να γίνει ποσοτικά.

Δ3) Γράφουμε το πινακάκι μεταβολής mol για την αντίδραση.



Αρχ. 4 — —

Αντ. x_2 — —

Παρ. — x_2 x_2

X.I $4 - x_2$ x_2 x_2

Δίνεται ότι:

$$m_{\text{στερεών στη Χ.Ι.}} = m_{\text{CaCO}_3, \text{Χ.Ι.}} + m_{\text{CaO, Χ.Ι.}} \Rightarrow 378 = (4 - x_2) \cdot 100 + x_2 \cdot 56 \Rightarrow$$

$$378 = 400 - 100x_2 + x_2 \cdot 56 \Rightarrow 44x_2 = 22 \Rightarrow x_2 = 0,5$$

$$K_c = [\text{CO}_2] \Rightarrow 0,02 = \frac{0,5}{V} \Rightarrow V = 25 \text{ L. Άρα, αυξήθηκε ο όγκος του δοχείου στα 25 L.}$$

$$\text{Επίσης, } \alpha_2 = \frac{x_2}{4} = \frac{0,5}{4} = 0,125 (12,5 \%).$$

Δ4. Όταν το δοχείο Α έχει όγκο 7 L ισχύει: $K_c = [\text{CO}_2] \Rightarrow 0,02 = \frac{x_3}{7} \Rightarrow x_3 = 0,14,$

$$\text{οπότε } P_1 \cdot V_1 = n_{\text{αερίων}} \cdot R \cdot T \Rightarrow P_1 = \frac{0,14 \cdot R \cdot T}{7} \quad (1)$$

Όταν το δοχείο Α έχει όγκο 200 L ισχύει: $K_c = [\text{CO}_2] \Rightarrow 0,02 = \frac{x_4}{200} \Rightarrow x_4 = 4$

δηλαδή μόλις που έχει καταναλωθεί πλήρως το CaCO_3 , δηλαδή η αντίδραση μόλις

$$\text{έχει γίνει μονόδρομη. Συνεπώς, } P_2 \cdot V_2 = n_{\text{αερίων}} \cdot R \cdot T \Rightarrow P_2 = \frac{4 \cdot R \cdot T}{200} \quad (2)$$

$$\text{Διαιρώντας την (2) με την (1) έχουμε: } \frac{P_1}{P_2} = \frac{\frac{0,14 \cdot R \cdot T}{7}}{\frac{4 \cdot R \cdot T}{200}} = \frac{28}{28} = 1.$$

Με άλλα λόγια, μέχρι να καταναλωθεί ολόκληρη η ποσότητα του CaCO_3 η πίεση στο δοχείο παραμένει σταθερή, παρ' όλο που μεταβάλλουμε τον όγκο του.

Εναλλακτικά: $P \cdot V = n_{\text{CO}_2} \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n_{\text{CO}_2}}{V} \cdot R \cdot T \Rightarrow P = [\text{CO}_2] \cdot R \cdot T \Rightarrow P = K_c \cdot R \cdot T$

Υπό σταθερή θερμοκρασία η πίεση στο δοχείο είναι σταθερή, όσο ισχύει ο νόμος της χημικής ισορροπίας.

Παρατήρηση: Αν το δοχείο αποκτήσει όγκο μεγαλύτερο από 200 L, τότε η αντίδραση γίνεται μονόδρομη και δεν υπάρχει πλέον χημική ισορροπία. Όσο αυξάνεται ο όγκος του δοχείου η πίεση θα μειώνεται, αφού η ποσότητα του CO_2 θα παραμένει σταθερή στα 4 mol (θα έχει καταναλωθεί όλο το διαθέσιμο CaCO_3), ενώ ο όγκος

$$\text{του δοχείου θα αυξάνεται } (P = \frac{n_{\text{CO}_2}}{V} \cdot R \cdot T).$$

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 5. Σε δοχείο σταθερού όγκου στους θ °C συνυπάρχουν 2 mol N_2 , 5 mol H_2 και 2 mol NH_3 , σε ισορροπία, η οποία περιγράφεται από τη χημική εξίσωση $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. Στην ισορροπία η ολική πίεση είναι 18 atm. Μειώνεται η απόλυτη θερμοκρασία στο μισό της αρχικής και μετά από κάποιο χρόνο αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία, στην οποία το N_2 αποτελεί το 42 % w/w του μείγματος.

Δ1) Η αντίδραση είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη;

Δ2) Ποια είναι η σύσταση του μείγματος στη νέα χημική ισορροπία;

Δ3) Να βρείτε τη σχέση μεταξύ των δύο σταθερών της χημικής ισορροπίας.

Δ4) Να προσδιορίσετε την ολική πίεση στη νέα χημική ισορροπία.

Λύση

Δ1) Για να εκτιμηθεί αν η αντίδραση είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη, πρέπει πρώτα να βρεθεί προς ποια κατεύθυνση μετατοπίσθηκε η ισορροπία.

Το μόνο δεδομένο που έχουμε που να αφορά και στις δύο ισορροπίες είναι οι ποσότητες του αζώτου, άρα αυτές θα συγκρίνουμε.

Η μάζα των συστατικών του μείγματος στην αρχική ισορροπία είναι:

$$m_{\text{ολικό}} = m_{NH_3} + m_{N_2} + m_{H_2} = n_{NH_3} \cdot Mr_{NH_3} + n_{N_2} \cdot Mr_{N_2} + n_{H_2} \cdot Mr_{H_2} = (2 \cdot 17 + 2 \cdot 28 + 5 \cdot 2)g = 100g$$

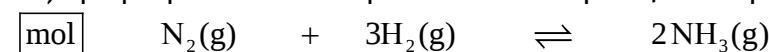
Στην 1^η ισορροπία από τα 100 g μείγματος τα 56 g είναι N_2 , δηλαδή η % περιεκτικότητα w/w σε N_2 είναι 56 %.

Στη 2^η ισορροπία δίνεται ότι η % περιεκτικότητα w/w του μείγματος σε N_2 , είναι 42 %. Γνωρίζουμε ότι με μείωση της θερμοκρασίας οι ισορροπίες μετατοπίζονται προς την εξώθερμη πλευρά.

Με μείωση της θερμοκρασίας η συγκεκριμένη ισορροπία μετατοπίσθηκε προς τα προϊόντα, αφού καταναλώθηκε N_2 .

Άρα η συγκεκριμένη αντίδραση είναι εξώθερμη.

Δ2) Γράφουμε το πινακάκι μεταβολών mol για την αντίδραση.



Αρχ. Χ.Ι. 2 5 2

Μεταβ. ↓ T, μετατόπιση προς τα προϊόντα

Αντ. x 3x –

Παρ. – – 2x

2^η Χ.Ι. (2 – x) (5 – 3x) 2 + 2x

Γνωρίζουμε ότι η μάζα διατηρείται στα χημικά φαινόμενα. Επομένως, τόσο στην 1^η, όσο και στη 2^η ισορροπία η συνολική μάζα είναι 100 g.

Δίνεται ότι η μάζα του αζώτου στη 2^η ισορροπία είναι 42 g, δηλαδή

$$n_{N_2} = \frac{m}{Mr} = \frac{42}{28} = 1,5 \text{ mol}, \text{ οπότε } 2 - x = 1,5 \Rightarrow x = 0,5.$$

Επομένως, η σύσταση του μείγματος στη 2^η ισορροπία είναι 1,5 mol N_2 , 3,5 mol H_2 και 3 mol NH_3 .

Δ3) Η πρώτη σταθερά ισορροπίας δίνεται από τη σχέση:

$$K_{c, \theta_1} = \frac{\left(\frac{n_{NH_3}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{N_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)^3} = \frac{n_{NH_3}^2 \cdot V^2}{n_{N_2} \cdot n_{H_2}^3} \Rightarrow K_{c_1} = \frac{2^2 \cdot V^2}{2 \cdot 5^3} \Rightarrow K_{c_1} = \frac{2V^2}{125} \quad (1).$$

Αντίστοιχα, η δεύτερη σταθερά ισορροπίας δίνεται από τη σχέση:

$$K_{c, \theta_2} = \frac{(n_{\text{NH}_3})'^2 \cdot V^2}{n_{\text{N}_2}' \cdot (n_{\text{H}_2}')^3} \Rightarrow K_{c_2} = \frac{3^2 \cdot V^2}{1,5 \cdot 3,5^3} \Rightarrow K_{c_2} = \frac{6V^2}{42,875} \quad (2)$$

Διαιρώντας την (2) με την (1) έχουμε:

$$\frac{K_{c, \theta_2}}{K_{c, \theta_1}} = \frac{\frac{6V^2}{42,875}}{\frac{2V^2}{125}} \Rightarrow \frac{K_{c, \theta_2}}{K_{c, \theta_1}} = \frac{6 \cdot 125}{2 \cdot 42,875} \Rightarrow K_{c, \theta_2} = 8,75 K_{c, \theta_1}$$

Δ4) Για να υπολογίσουμε την ολική πίεση στη 2^η ισορροπία χρειαζόμαστε τον όγκο του δοχείου και τη θερμοκρασία, που δεν δίνονται. Για το λόγο αυτό θα διαιρέσουμε τις ολικές πιέσεις που ασκεί το αέριο μείγμα σε κάθε ισορροπία, ώστε να απαλειφθούν.

$$P_{\text{ολικό,1η XI}} \cdot V_{\text{δοχείου}} = n_{\text{ολικό}} \cdot R \cdot T \quad (3) \quad \text{και} \quad P_{\text{ολικό,2η XI}} \cdot V_{\text{δοχείου}} = n_{\text{ολικό}}' \cdot R \cdot T' \quad (4)$$

Διαιρώντας την (4) με την (3) έχουμε:

$$\frac{P_{\text{ολικό,2η XI}} \cdot V_{\text{δοχείου}}}{P_{\text{ολικό,1η XI}} \cdot V_{\text{δοχείου}}} = \frac{n_{\text{ολικό}}' \cdot R \cdot T'}{n_{\text{ολικό}} \cdot R \cdot T} \Rightarrow \frac{P_{\text{ολικό,2η XI}}}{18 \text{ atm}} = \frac{8 \text{ mol} \cdot T/2}{9 \text{ mol} \cdot T} \Rightarrow P_{\text{ολικό,2η XI}} = 8 \text{ atm}.$$

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 6. 16 g μεθανίου (CH_4) καίγονται πλήρως με το απαιτούμενο οξυγόνο και τα προϊόντα της καύσης μεταφέρονται ποσοτικά σε δοχείο Α σταθερού όγκου, που βρίσκεται σε θερμοκρασία 827°C .

Δ1) Να υπολογίσετε τα mol κάθε αερίου που εισήχθησαν στο δοχείο Α.

Δ2) 800 mL διαλύματος HCl 5 M αντιδρούν πλήρως με περίσσεια σκόνης Mg . Να υπολογίσετε τα mol του αερίου που παράχθηκαν.

Δ3) Το παραγόμενο αέριο από την αντίδραση του Mg με το HCl διοχετεύεται και αυτό στο δοχείο Α. Κάποια στιγμή τα αέρια στο δοχείο Α καταλήγουν σε χημική ισορροπία, στους 827°C , σύμφωνα με τη χημική εξίσωση $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Στην ισορροπία διαπιστώθηκε ότι τα mol του CO_2 μειώθηκαν κατά 40%, σε σχέση με τα mol που εισήχθησαν αρχικά στο δοχείο Α. Να υπολογίσετε τα mol όλων των ουσιών που μετέχουν στην ισορροπία.

Δ4) Διατηρώντας την θερμοκρασία στους 827°C απομακρύνουμε 1 mol υδρατμών και το σύστημα καταλήγει σε μια νέα χημική ισορροπία. Να υπολογίσετε τα mol του CO_2 στη νέα χημική ισορροπία

Δ5) Στη συνέχεια μεταφέρουμε τα αέρια της τελευταίας ισορροπίας σε δοχείο Β, το οποίο θερμαίνουμε $\theta^\circ\text{C}$ με $\theta > 827^\circ\text{C}$. Μετά από κάποιο χρόνο διαπιστώνεται ότι η ποσότητα του CO_2 σταθεροποιείται στα 0,25 mol.

α Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς ισορροπίας στους $\theta^\circ\text{C}$.

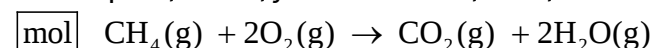
β. Να εξηγήσετε αν η παραπάνω αντίδραση είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.

Δίνονται: $\text{Mr}_{\text{CH}_4} = 16$, $\text{Mr}_{\text{H}_2\text{O}} = 18$, $\text{Mr}_{\text{O}_2} = 32$ και $\text{Mr}_{\text{CO}_2} = 44$.

Λύση

Δ1) Καίγονται $n = \frac{16}{16} \text{ mol} = 1 \text{ mol}$ μεθανίου.

Η αντίδραση καύσης είναι ποσοτική και η στοιχειομετρία της είναι:



Αντ. 1 2 – –

Παρ. – – 1 2

Άρα εισήχθησαν στο δοχείο Α: 1 mol CO_2 και 2 mol H_2O

Δ2) Αντέδρασαν $n = C \cdot V = 5 \cdot 0,8 \text{ mol} = 4 \text{ mol}$ HCl . Έστω ω τα mol του Mg , με $\omega > 2$, αφού δίνεται ότι το Mg είναι σε περίσσεια. Η αντίδραση είναι ποσοτική, οπότε:



Αντ. ω 4 – –

Παρ. $\omega - 2$ – 2 2

Συνεπώς, παράχθηκαν 2 mol H_2 .

Δ3) Στο δοχείο Α έχουν εισαχθεί 1 mol CO_2 , 2 mol H_2O και 2 mol H_2 . Μπορούμε τώρα για την αμφίδρομη αντίδραση να γράψουμε τον πίνακα μεταβολών σε mol.

[mol]	$\text{CO}_2(\text{g})$	+	$\text{H}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}(\text{g})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Αρχ.	1		2		–		2
Αντ.	x		x		–		–
Παρ.	–		–		x		x
X.I.	1–x		2–x		x		2+x

Δίνεται ότι, η ποσότητα του CO_2 μειώθηκε κατά 40% σε σχέση με την αρχική τιμή της, άρα $x = \frac{40}{100} \cdot 1 = 0,4$, οπότε στην ισορροπία έχουμε 0,6 mol CO_2 , 1,6 mol H_2 , 0,4 mol CO και 2,4 mol H_2O .

Δ4) Για την νέα χημική ισορροπία, μετά την απομάκρυνση των υδρατμών, θα είναι:

[mol]	$\text{CO}_2(\text{g})$	+	$\text{H}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}(\text{g})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Αρχ.	0,6		1,6		0,4		1,4
Αντ.	y		y		–		–
Παρ.	–		–		y		y
X.I.	0,6–y		1,6–y		0,4+y		y+1,4

Χρειαζόμαστε μία εξίσωση για να βρούμε τον άγνωστο y. Μπορούμε να αξιοποιήσουμε τον νόμο της χημικής ισορροπίας, δεδομένου ότι η K_c πριν και μετά την αφαίρεση των υδρατμών δεν αλλάζει, αφού η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους 827 °C.

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} \Rightarrow \frac{\frac{0,4}{V} \cdot \frac{2,4}{V}}{\frac{0,6}{V} \cdot \frac{1,6}{V}} = \frac{\frac{(0,4+y)}{V} \cdot \frac{(y+1,4)}{V}}{\frac{(0,6-y)}{V} \cdot \frac{(1,6-y)}{V}} \Rightarrow$$

$$1 = \frac{(0,4+y) \cdot (y+1,4)}{(0,6-y) \cdot (1,6-y)} \Rightarrow y^2 - 2,2y + 0,96 = y^2 + 1,8y + 0,56 \Rightarrow y = \frac{0,4}{4} = 0,1$$

Επομένως στην νέα χημική ισορροπία $n_{\text{CO}_2} = 0,5 \text{ mol}$.

Δ5) α) Στη νέα ισορροπία τα mol του CO_2 μειώθηκαν, άρα η αντίδραση μετατοπίστηκε προς τα προϊόντα. Επίσης, ο όγκος του δοχείου B δεν επηρεάζει την εύρεση της σταθεράς ισορροπίας επειδή $\Delta n = 0$. Έτσι, έχουμε τον παρακάτω πίνακα μεταβολών:

[mol]	$\text{CO}_2(\text{g})$	+	$\text{H}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}(\text{g})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Αρχ.	0,5		1,5		0,5		1,5
Αντ.	0,25		0,25		–		–
Παρ.	–		–		0,25		0,25
X.I.	0,25		1,25		0,75		1,75

$$K'_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = \frac{\frac{0,75}{V} \cdot \frac{1,75}{V}}{\frac{0,25}{V} \cdot \frac{1,25}{V}} = \frac{21}{5} = 4,2.$$

β) Με την αύξηση της θερμοκρασίας οι ισορροπίες μετατοπίζονται στην ενδόθερμη κατεύθυνση. Στην περίπτωση αυτή, με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίστηκε προς τα προϊόντα.

Συνεπώς, η αντίδραση είναι ενδόθερμη.

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 7. Σε κλειστό δοχείο εισάγουμε n mol A και n mol B. Μετά από λίγο, σε σταθερή θερμοκρασία θ_1 °C, αρχίζει να λαμβάνει χώρα η αμφίδρομη αντίδραση $A(g) + \beta B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(g)$. Παρατηρήθηκε ότι μέχρι να αποκατασταθεί η ισορροπία η πίεση παρέμεινε σταθερή και ίση με P_0 . Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας προσθέσαμε στο δοχείο τόσα mol Γ , όσα συνολικά υπήρχαν ήδη στο δοχείο, διπλασιάζοντας ταυτόχρονα τον όγκο του δοχείου.

Δ1) α. Να υπολογίσετε το στοιχειομετρικό συντελεστή β του αερίου B.

β. Να βρείτε τη σχέση ανάμεσα στις πιέσεις που ασκεί το μείγμα στην 1^η και στη 2^η ισορροπία.

Δ2) Αν η απόδοση της αντίδρασης στην 1^η χημική ισορροπία είναι 60%, να υπολογίσετε τη σταθερά της χημικής ισορροπίας της αντίδρασης.

Δ3) Να υπολογίσετε τη συνολική απόδοση της αντίδρασης στη 2^η χημική ισορροπία.

Δ4) Στη 2^η χημική ισορροπία προσθέτουμε λn mol Γ και διαπιστώνουμε ότι στην 3^η χημική ισορροπία στο δοχείο υπάρχουν n mol B. Να υπολογίσετε τη τιμή του λ .

Λύση

Δ1) α. Δίνεται ότι η πίεση στο δοχείο μένει σταθερή, παρ' όλο που η αντίδραση εξελίσσεται (υπό σταθερό όγκο και θερμοκρασία). Δεδομένου ότι η αντίδραση περιλαμβάνει αέρια, αυτό μπορεί να συμβεί μόνο όταν δεν υπάρχει μεταβολή στο σύνολο mol των αερίων που υπάρχουν στο δοχείο, δηλαδή $\Delta n = 0$. Συνεπώς, $1 + \beta = 2 \Rightarrow \beta = 1$.

β. Προφανώς στην 1^η ισορροπία τα ολικά mol παραμένουν $2n$, άρα $P_{1\eta, \text{XI}} = \frac{n_{\text{ολικά}}}{V} \cdot R \cdot T = \frac{2n}{V} \cdot R \cdot T = P_0$. Στη 2^η ισορροπία έχουμε $4n$ mol στο δοχείο,

αλλά και διπλάσιο όγκο δοχείου, οπότε $P_{(2\eta, \text{XI})} = \frac{n'_{\text{ολικά}}}{V'_{\text{δοχείου}}} \cdot R \cdot T = \frac{4n}{2V} \cdot R \cdot T = P_0$.

Επομένως $P_{1\eta, \text{XI}} = P_{2\eta, \text{XI}} = P_0$.

Δ2) Για την 1η ισορροπία έχουμε:

mol	A(g)	+	B(g)	$\rightleftharpoons$	2Γ(g)
Αρχ.	n		n		—
Αντ.	x		x		—
Παρ.	—		—		$2x$
1 ^η X.I.	$(n-x)$		$(n-x)$		$2x$

Επίσης, $\alpha_1 = \frac{x}{n} \Rightarrow x = \alpha_1 \cdot n$. Οπότε η K_c μπορεί να πάρει την εξής μορφή:

$$K_c = \frac{[\Gamma]^2}{[A] \cdot [B]} \Rightarrow K_c = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{n-x}{V}\right)^2} = \frac{(2\alpha_1 n)^2}{(n - \alpha_1 n)^2} \Rightarrow K_c = \frac{4\alpha_1^2}{(1 - \alpha_1)^2} \quad (1).$$

Η σχέση (1) δείχνει ότι η απόδοση είναι ανεξάρτητη των αρχικών ποσοτήτων n , αν το αρχικό μείγμα είναι ισομοριακό.

Δίνεται: $\alpha_1 = 0,6$, οπότε $K_c = \frac{4 \cdot 0,6^2}{(1 - 0,6)^2} \Rightarrow K_c = 9$.

Δ3) Το αποτέλεσμα της συνολικής απόδοσης προσδιορίζεται ευκολότερα αν υποθέσουμε ότι η επιπλέον ποσότητα του $\Gamma(g)$ προστέθηκε εξαρχής. Οπότε:

mol	A(g)	+	B(g)	$\rightleftharpoons$	2Γ(g)
Αρχ.	n		n		2n
Αντ.	y		y		–
Παρ.	–		–		2y
2 ^η Χ.Ι.	(n–y)		(n–y)		2n+2y

Η απόδοση δίνεται από τη σχέση $\alpha_2 = \frac{y}{n} \Rightarrow y = \alpha_2 n$. Επίσης, η K_c παραμένει ίδια, αφού η θερμοκρασία δεν άλλαξε, οπότε:

$$K_c = \frac{[\Gamma]^2}{[A] \cdot [B]} \Rightarrow K_c = \frac{\left(\frac{2n+2\alpha_2 n}{2V}\right)^2}{\left(\frac{n-\alpha_2 n}{2V}\right)^2} \Rightarrow K_c = \frac{(2+2\alpha_2)^2}{(1-\alpha_2)^2} \quad (2). \quad \text{Επειδή για την}$$

απόδοση κάθε ισορροπίας ισχύει $0 < \alpha < 1$ η σχέση (2) επιλύεται ως εξής:

$$3^2 = \frac{2^2(1+\alpha_2)^2}{(1-\alpha_2)^2} \Rightarrow \pm \frac{3}{2} = \frac{(1+\alpha_2)}{(1-\alpha_2)} \Rightarrow \alpha_2 = 0,2 \text{ και } 5, \text{ ΔΕΚΤΟ το } 0,2.$$

Αφού $y = 0,2n$ στο δοχείο υπάρχουν οι εξής ποσότητες: $0,8n$ mol A, $0,8n$ mol B και $2,4n$ mol Γ.

Εναλλακτικά: Ακολουθώντας την αλληλουχία των περιγραφών θα έχουμε:

mol	A(g)	+	B(g)	$\rightleftharpoons$	2Γ(g)
1 ^η Χ.Ι.	0,4n		0,4n		1,2n
Μεταβ.					2n
Αρχ.	0,4n		0,4n		3,2n
Αντ.	–		–		2z
Παρ.	z		z		–
2 ^η Χ.Ι.	(0,4n+z)		(0,4n+z)		3,2n–2z

Η συνολική απόδοση δίνεται από τη σχέση:

$$\alpha_2 = \frac{\text{Ποσότητα Α που αντέδρασε συνολικά}}{\text{Συνολική ποσότητα Α}} = \frac{0,6n-z}{n} \Rightarrow z = (0,6-\alpha_2)n.$$

Υπενθυμίζεται ότι από το Α αντέδρασαν $0,6n$ mol προκειμένου το σύστημα να φτάσει στην 1^η χημική ισορροπία. Στη συνέχεια, λόγω της προσθήκης Γ που κάναμε το χημικό σύστημα οδηγήθηκε στη 2^η χημική ισορροπία, κατά την οποία επανασχηματίστηκαν z mol Α. Ως εκ τούτου, η κατανάλωση του Α συνολικά είναι $(0,6n-z)$ mol.

$$K_c = \frac{[\Gamma]^2}{[A] \cdot [B]} \Rightarrow 9 = \frac{\left(\frac{3,2n-2z}{2V}\right)^2}{\left(\frac{0,4n+z}{2V}\right)^2} \Rightarrow 3^2 = \frac{(3,2n-2n(0,6-\alpha_2))^2}{(0,4n+n(0,6-\alpha_2))^2} \Rightarrow$$

$$3^2 = \frac{(3,2-1,2+2\alpha_2)^2}{(0,4+0,6-\alpha_2)^2} \Rightarrow \pm 3 = \frac{(2+2\alpha_2)}{(1-\alpha_2)} \Rightarrow \alpha_2 = 0,2 \text{ και } 5, \text{ ΔΕΚΤΟ το } 0,2.$$

Δ4) Στο πινακάκι με τους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς για την 3^η Χ.Ι., έχουμε:



Αρχ.	0,8n		0,8n		2,4n+λn
------	------	--	------	--	---------

Αντ.	–		–		2ω
------	---	--	---	--	----

Παρ.	ω		ω		–
------	---	--	---	--	---

3 ^η Χ.Ι.	(0,8n+ω)		(0,8n+ω)		2,4n+λn–2ω
---------------------	----------	--	----------	--	------------

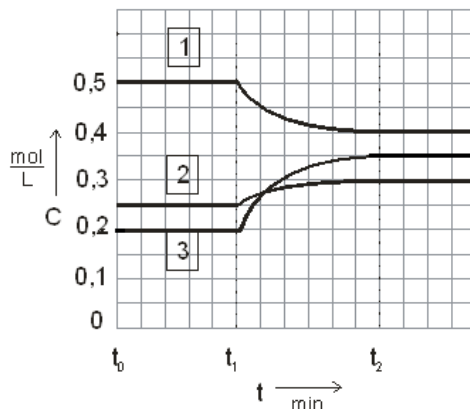
Για το Β δίνεται ότι: $0,8n + \omega = n \Rightarrow \omega = 0,2n$. Άρα στο δοχείο έχουμε n mol Α, n mol Β και 2n+λn mol Γ.

Για την 3^η χημική ισορροπία ισχύει η ίδια τιμή της K_c , αφού η θερμοκρασία είναι σταθερή:

$$K_c = \frac{[\Gamma]^2}{[A] \cdot [B]} \Rightarrow K_c = \frac{\left(\frac{2n + \lambda n}{2V}\right)^2}{\left(\frac{n}{2V}\right)^2} \Rightarrow 3^2 = \frac{n^2 (2 + \lambda)^2}{n^2} \Rightarrow \pm 3 = 2 + \lambda \Rightarrow \lambda = 1 \text{ και } \lambda = -5.$$

Δεκτή η τιμή $\lambda = 1$, αφού το λ είναι θετικός αριθμός.

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 8. Σε κενό δοχείο εισάγονται ποσότητες N_2 και H_2 . Το δοχείο θερμαίνεται στους θ_1 °C και μετά από λίγο καταλήγει σε ισορροπία σύμφωνα με τη χημική εξίσωση $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. Το παρακάτω διάγραμμα δείχνει τις συγκεντρώσεις των ουσιών στο δοχείο από t_0 έως t (επισημαίνεται ότι τη χρονική στιγμή $t_0 = 0$ το σύστημα είναι ήδη σε ισορροπία). Τη χρονική στιγμή t_1 αυξάνεται η θερμοκρασία στους θ_2 °C και μετά από λίγο, τη χρονική στιγμή t_2 , αποκαθίσταται νέα ισορροπία.



- Δ1) α. Να υποδείξετε σε ποιες ουσίες ανήκουν οι καμπύλες 1,2,3.
β. Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.
- Δ2) α. Να υπολογίσετε τη σταθερά K_c στους θ_1 °C και στους θ_2 °C .
β. Να εξηγήσετε αν η αντίδραση είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη;
- Δ3) Να υπολογίσετε την απόδοση της παραπάνω αντίδρασης στους θ_1 °C και στους θ_2 °C για τις ποσότητες των N_2 και H_2 που εισήχθησαν αρχικά στο δοχείο.
- Δ4) Αν στους θ_2 °C η ολική πίεση στο δοχείο είναι 25,83 atm να εκτιμήσετε αν οι θ_1 °C είναι μικρότεροι, ίσοι ή μεγαλύτεροι από τους 30 °C τεκμηριώνοντας την εκτίμησή σας.

Λύση:

Δ1) α. Η καμπύλη 1 ανήκει στην αμμωνία, η καμπύλη 2 ανήκει στο άζωτο και η καμπύλη 3 ανήκει στο υδρογόνο.

β. Στο διάγραμμα βλέπουμε να αυξάνεται η συγκέντρωση δύο συστατικών. Τα συστατικά αυτά αναγκαστικά θα βρίσκονται στην ίδια πλευρά της χημικής εξίσωσης, άρα είναι το άζωτο και το υδρογόνο. Ενός συστατικού ελαττώνεται η συγκέντρωση, άρα είναι η αμμωνία. Το υδρογόνο επειδή έχει μεγαλύτερο συντελεστή θα έχει και μεγαλύτερη μεταβολή συγκέντρωσης, άρα οι μεταβολές συγκέντρωσής τους απεικονίζονται στην καμπύλη 3.

$$\Delta 2) \alpha. K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} \Rightarrow K_{c, \theta_1} = \frac{(0,5)^2}{(0,25) \cdot (0,2)^3} = 125.$$

$$\text{Ομοίως, } K_{c, \theta_2} = \frac{(0,4)^2}{(0,3) \cdot (0,35)^3} = 12,44.$$

β. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί όλες τις ισορροπίες στην ενδόθερμη πλευρά. Στην περίπτωση αυτή η ισορροπία μετατοπίστηκε προς τ' αριστερά, συνεπώς προς τα αριστερά είναι ενδόθερμη και προς τα δεξιά είναι εξώθερμη.

Εναλλακτικά: Με αύξηση της θερμοκρασίας ελαττώνεται η K_c στις εξώθερμες αντιδράσεις. Στην περίπτωση αυτή με αύξηση της θερμοκρασίας ελαττώθηκε η K_c , άρα η αντίδραση είναι εξώθερμη.

Δ3) Πρέπει πρώτα να βρεθούν οι αρχικές ποσότητες. Επειδή τα πάντα συμβαίνουν στο ίδιο δοχείο σταθερού όγκου V, αντί να θέσουμε τους αγνώστους σε mol βολεύει να τους θέσουμε σε συγκεντρώσεις για να παίρνουμε στοιχεία απευθείας από το διάγραμμα.

Έστω ότι αρχικά εισήχθησαν στο δοχείο C_1 M άζωτο και C_2 M υδρογόνο.



Αρχ. C_1 C_2 —

Αντ. x_1 $3x_1$ —

Παρ. — — $2x_1$

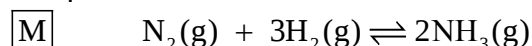
X.I. $C_1 - x_1$ $C_2 - 3x_1$ $2x_1$

Από το διάγραμμα για την 1η ισορροπία έχουμε: $2x_1 = 0,50 \Rightarrow x_1 = 0,25$,
 $C_1 - x = 0,25 \Rightarrow C_1 = 0,5$ και $C_2 - 3x_1 = 0,20 \Rightarrow C_2 = 0,95$.

Ελέγχουμε περίσσεια και έλλειμμα.

Τα 0,5 M αζώτου απαιτούν $3 \cdot 0,5 \text{ M} = 1,5 \text{ M}$ υδρογόνου. Η αρχική ποσότητα H_2 είναι 0,95 M, άρα το H_2 είναι σε έλλειμμα. Έτσι, $\alpha_1 = \frac{3x_1}{C_2} = \frac{0,75}{0,95} = \frac{15}{19}$ ή 78,95 %.

Θεωρώντας ότι φθάσαμε στη 2^η ισορροπία απευθείας από τις αρχικές ποσότητες έχουμε:



Αρχ. 0,5 0,95 —

Αντ. x_2 $3x_2$ —

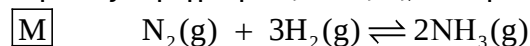
Παρ. — — $2x_2$

2η X.I. $0,5 - x_2$ $0,95 - 3x_2$ $2x_2$

Για την αμμωνία στη 2^η ισορροπία ισχύει $2x_2 = 0,4 \Rightarrow x_2 = 0,2$

Έτσι, η συνολική απόδοση έχει γίνει: $\alpha_2 = \frac{3x_2}{0,95} = \frac{0,60}{0,95} = \frac{12}{19}$ ή 63,16 %.

Εναλλακτικά: Αν εξετάσουμε τη 2^η ισορροπία ως συνέχεια της 1^{ης} ισορροπίας, όπως ακριβώς περιγράφει η άσκηση, έχουμε:



Αρχ. X.I. 0,25 0,2 0,5

Μετάβ. $\uparrow T \Rightarrow$ προς τα αντιδρώντα

Αντ. — — $2x_3$

Παρ. x_3 $3x_3$ —

2η X.I. $0,25 + x_3$ $0,2 + 3x_3$ $0,5 - 2x_3$

Για την αμμωνία στη 2^η ισορροπία ισχύει $0,5 - 2x_3 = 0,4 \Rightarrow x_3 = 0,05$

Έτσι, η συνολική απόδοση έχει γίνει: $\alpha_2 = \frac{3x_1 - 3x_3}{C_2} = \frac{0,60}{0,95} = \frac{12}{19}$ ή 63,16 %.

Δ4) Από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων για την ισορροπία στη θερμοκρασία θ_2 °C ισχύει:

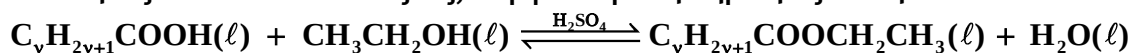
$$P_{ολικη} \cdot V = (n_{N_2} + n_{N_2} + n_{NH_3})RT_2 \Rightarrow P_{ολικη} = \frac{(n_{N_2} + n_{N_2} + n_{NH_3})}{V}RT_2 \Rightarrow$$

$$P_{ολικη} = (C_{N_2} + C_{N_2} + C_{NH_3})RT_2 \Rightarrow T_2 = \frac{P_{ολικη}}{(C_{N_2} + C_{N_2} + C_{NH_3})R} \Rightarrow$$

$$T_2 = \frac{25,83}{(0,30 + 0,35 + 0,40) \cdot 0,082} K = 300 K .$$

Συνεπώς, $\theta_2 = 300 - 273 = 27 \text{ } ^\circ\text{C}$. Επειδή $\theta_2 > \theta_1$ προφανώς ισχύει $\theta_1 < 30 \text{ } ^\circ\text{C}$.

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 9. 120g κορεσμένου μονοκαρβοξυλικού οξέος με γενικό μοριακό τύπο $C_vH_{2v+1}COOH$ αντιδρούν με 92 g CH_3CH_2OH παρουσία καταλυτικής ποσότητας πυκνού θειικού οξέος, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



Η απόδοση της αντίδρασης είναι ίση με $\frac{2}{3}$ και η σταθερά χημικής ισορροπίας είναι ίση με 4.

Δ1) Να βρείτε το συντακτικό τύπο του οξέος.

Δ2) Σε ένα πείραμα για να φθάσει η απόδοση της εστεροποίησης στο 0,8 απομακρύνθηκε ποσότητα νερού με κατάλληλη αφυδατική ουσία. Να υπολογίσετε την ποσότητα του νερού που απομακρύνθηκε.

Δ3) Σε άλλο πείραμα για να φθάσει η απόδοση της εστεροποίησης στο 0,8 προστέθηκε ποσότητα αιθανόλης. Να υπολογίσετε τα mol αιθανόλης που προστέθηκαν.

Δ4) Ποια η ελάχιστη ποσότητα αιθανόλης που θα έπρεπε να εισαχθεί στο δοχείο μαζί με τα 2 mol οξικού οξέος, ώστε η απόδοση της εστεροποίησης να είναι 0,8;

Δ5) Να προτείνετε συνθήκες όπου η αντίστροφη αντίδραση, δηλαδή η όξινη υδρόλυση του εστέρα, θα γίνει με υψηλή απόδοση.

Δίνονται: $Mr_{\text{αιθανόλης}} = 46$.

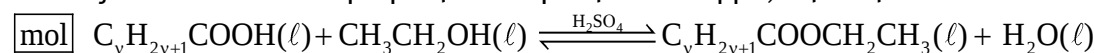
Λύση

Δ1) Υπολογίζουμε αρχικά τα mol των αντιδρώντων:

$$n_{\text{αιθανόλης}} = \frac{92}{46} \text{ mol} = 2 \text{ mol} \quad \text{και} \quad n_{\text{οξέος}} = \omega \text{ mol} = \frac{120}{14v + 46} \text{ mol}.$$

Από την τιμή της απόδοσης δεν γίνεται σαφές ποιο αντιδρών είναι σε έλλειμμα και ποιο σε περίσσεια. Ως εκ τούτου πρέπει να διακρίνουμε περιπτώσεις.

i. Το οξύ είναι σε στοιχειομετρική αναλογία ή σε έλλειμμα, δηλαδή $\omega \leq 2$.



Αρχ.	ω	2	—	—
Αντ.	x	x	—	—
Παρ.	—	—	x	x
X.I.	$(\omega - x)$	$(2 - x)$	x	x

Στην περίπτωση αυτή $\alpha = \frac{x}{\omega} \Rightarrow x = \frac{2}{3}\omega$. Από το νόμο της χημικής κινητικής έχουμε:

$$K_c = \frac{[C_vH_{2v+1}COOCH_2CH_3] \cdot [H_2O]}{[C_vH_{2v+1}COOH] \cdot [CH_3CH_2OH]} \Rightarrow 4 = \frac{\left(\frac{x}{V}\right) \cdot \left(\frac{x}{V}\right)}{\left(\frac{\omega - x}{V}\right) \cdot \left(\frac{2 - x}{V}\right)} \Rightarrow 4 = \frac{\left(\frac{2}{3}\omega\right)^2}{\left(\omega - \frac{2}{3}\omega\right) \cdot \left(2 - \frac{2}{3}\omega\right)} \Rightarrow$$

$$4 = \frac{4\omega^2 \left(\frac{1}{3}\right)^2}{\omega \left(\frac{1}{3}\right) \cdot (6 - 2\omega) \left(\frac{1}{3}\right)} \Rightarrow 6 - 2\omega = \omega \Rightarrow \omega = 2.$$

ii. Η αλκοόλη είναι σε στοιχειομετρική αναλογία ή σε έλλειμμα, δηλαδή $\omega \geq 2$.

Στην περίπτωση αυτή $\alpha = \frac{x}{2} \Rightarrow \frac{2}{3} = \frac{x}{2} \Rightarrow x = \frac{4}{3}$. Με αντικατάσταση στο νόμο της ισορροπίας έχουμε:

$$K_c = 4 \Rightarrow \frac{\left(\frac{x}{V}\right) \cdot \left(\frac{x}{V}\right)}{\left(\frac{\omega-x}{V}\right) \cdot \left(\frac{2-x}{V}\right)} = 4 \Rightarrow 4 = \frac{\left(\frac{4}{3}\right)^2}{\left(\omega - \frac{4}{3}\right) \cdot \left(2 - \frac{4}{3}\right)} \Rightarrow 4 = \frac{\left(\frac{4}{3}\right)^2}{\frac{1}{3}(3\omega-4) \cdot \frac{2}{3}} \Rightarrow$$

$$(3\omega-4) = \frac{16}{4 \cdot 2} \Rightarrow 3\omega = 6 \Rightarrow \omega = 2.$$

Προφανώς, και οι δύο εκδοχές καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι για να πάρουμε απόδοση $\frac{2}{3}$ θα πρέπει τα αντιδρώντα να εισαχθούν σε στοιχειομετρική αναλογία.

Αφού $\omega = 2 \Rightarrow \frac{120}{14v+46} = 2 \Rightarrow 14v+46 = 60 \Rightarrow v = 1$, συνεπώς πρόκειται για το CH_3COOH , δηλαδή το οξικό οξύ.

Δ2) Όταν αφαιρέσουμε H_2O , σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα προϊόντα και η απόδοση αυξάνεται.

[mol]	$\text{CH}_3\text{COOH}(\ell) + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\ell) \xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3(\ell) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$			
Αρχ. X.I.	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{4}{3}$
Μεταβ.				-φ
Αντ.	ψ	ψ	-	-
Παρ.	-	-	ψ	ψ
Νέα X.I.	$\left(\frac{2}{3} - \psi\right)$	$\left(\frac{2}{3} - \psi\right)$	$\frac{4}{3} + \psi$	$\frac{4}{3} - \varphi + \psi$

Για τη συνολική απόδοση έχουμε: $0,8 = \frac{\frac{4}{3} + \psi}{2} \Rightarrow \psi = 1,6 - \frac{4}{3}$. Συνεπώς, στην ισορροπία έχουμε 0,4 mol οξικού οξέος, 0,4 mol αιθανόλης, 1,6 mol εστέρα και $(1,6 - \varphi)$ mol νερού. Με αντικατάσταση στο νόμο ταχύτητας έχουμε:

$$K_c = \frac{\left(\frac{1,6}{V}\right) \cdot \left(\frac{1,6 - \varphi}{V}\right)}{\frac{(0,4)}{V} \cdot \frac{(0,4)}{V}} \Rightarrow 4 = \frac{1,6 \cdot (1,6 - \varphi)}{0,4 \cdot 0,4} \Rightarrow 0,4 = 1,6 - \varphi \Rightarrow \varphi = 1,2.$$

Άρα απομακρύνθηκαν 1,2 mol H_2O .

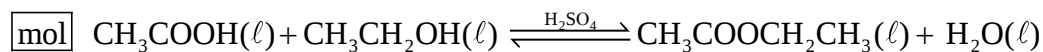
Δ3) Έστω ότι προστέθηκαν η mol αιθανόλης και έστω z mol η ποσότητες των αντιδρώντων που καταναλώθηκαν. Επίσης, σε έλλειμμα είναι το οξικό οξύ, οπότε

$$\alpha = 0,8 \Rightarrow \frac{z}{2} = 0,8 \Rightarrow z = 1,6.$$

Μπορούμε τώρα να πάμε στο πινακάκι μεταβολής των mol.

Όπως έχει ειπωθεί, όταν εμπλέκεται η συνολική απόδοση είναι ευκολότερο να κάνουμε το πινακάκι επί των αρχικών ποσοτήτων, δηλαδή λες και η ποσότητα της αιθανόλης προστέθηκε στο αρχικό μείγμα και όχι στη χημική ισορροπία.

Κατά συνέπεια, έχουμε:



Αρχ.	2	2 + n	—	—
Αντ.	1,6	1,6	—	—
Παρ.	—	—	1,6	1,6
Χ.Ι.	0,4	(0,4 + n)	1,6	1,6

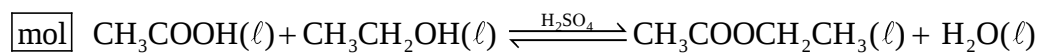
Από το νόμο της χημικής ισορροπίας έχουμε

$$K_c = \frac{\left(\frac{1,6}{V}\right)^2}{\left(\frac{0,4}{V}\right) \cdot \left(\frac{0,4+n}{V}\right)} \Rightarrow 4 = \frac{4 \cdot 1,6}{(0,4+n)} \Rightarrow n = 1,2.$$

Άρα προστέθηκαν 1,2 mol αιθανόλης.

Δ4) Έστω ότι η ζητούμενη ποσότητα αιθανόλης είναι λ mol με λ < 2, αφού είναι η ελάχιστη ζητούμενη. Επίσης, έστω z' mol οι ποσότητες των αντιδρώντων που καταναλώθηκαν. Σε έλλειμμα είναι η αιθανόλη, οπότε για την απόδοση έχουμε:

$$\alpha = 0,8 \Rightarrow \frac{z'}{\lambda} = 0,8 \Rightarrow z' = 0,8\lambda.$$



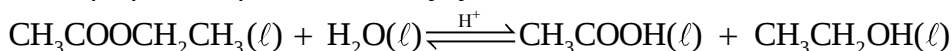
Αρχ.	2	λ	—	—
Αντ.	0,8λ	0,8λ	—	—
Παρ.	—	—	0,8λ	0,8λ
Χ.Ι.	2 - 0,8λ	0,2λ	0,8λ	0,8λ

Από το νόμο της χημικής ισορροπίας έχουμε:

$$K_c = \frac{\left(\frac{0,8\lambda}{V}\right)^2}{\left(\frac{2-0,8\lambda}{V}\right) \cdot \left(\frac{0,2\lambda}{V}\right)} \Rightarrow 4 = \frac{4 \cdot 0,8\lambda}{(2-0,8\lambda)} \Rightarrow \lambda = 1,25.$$

Άρα, πρέπει να προστεθούν 1,25 mol αιθανόλης.

Δ5) Η αντίστροφη αντίδραση είναι η εξής:



Προφανώς και αυτή αφενός είναι θερμοουδέτερη και αφετέρου δεν επηρεάζεται από μεταβολές της πίεσης αφού δεν περιλαμβάνει αέρια σώματα. Αναγκαστικά λοιπόν μένει μόνο ο παράγοντας μεταβολή συγκέντρωσης συστατικού. Οικονομικότερη επιλογή είναι να χρησιμοποιήσουμε μεγάλη περίσσεια νερού, ώστε η υδρόλυση του εστέρα να γίνει με υψηλή απόδοση.

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 10. Σε κενό δοχείο όγκου 2,25 L εισάγουμε 5,5 mol CO₂ και 8 mol C σε μορφή σκόνης. Θερμαίνουμε το μείγμα σε σταθερή θερμοκρασία 827 °C, οπότε αρχίζει να αντιδρά σύμφωνα με τη χημική εξίσωση $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$. Παρατηρούμε ότι η πίεση στο δοχείο αυξάνεται και μετά από 40 s σταθεροποιείται. Τότε στο δοχείο περιέχονται 9 mol CO.

Δ1) α. Να εξηγήσετε που οφείλεται η μεταβολή στην τιμή της πίεσης.

β. Να υπολογίσετε την K_c της αντίδρασης και την απόδοση της αντίδρασης.

Δ2) Να υπολογίσετε το μέσο ρυθμό μεταβολής της συγκέντρωσης του CO₂ και τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης στο χρονικό διάστημα των 40 s.

Δ3) Ενώ το χημικό σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία προσθέτουμε στο δοχείο ποσότητα H₂, το οποίο αντιδρά σύμφωνα με τη χημική εξίσωση $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$. Κάποια στιγμή το σύνθετο χημικό σύστημα φθάνει σε ισορροπία και για τις δύο αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό του δοχείου, στην ίδια σταθερή θερμοκρασία. Δεδομένου ότι η σταθερά K_{c2} της 2^{ης} ισορροπίας είναι 1 και στην συνολική ισορροπία η συγκέντρωση του CO είναι 3,6 M, να υπολογίσετε:

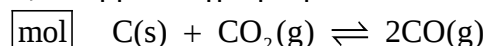
α. Την ποσότητα, σε mol, των CO και CO₂ που βρίσκονται στο δοχείο στην ισορροπία.

β. Την αρχική ποσότητα, σε mol, του H₂ που προστέθηκε στο δοχείο.

Λύση

Δ1) α. Η πίεση αυξάνεται επειδή κατά την εξέλιξη της αντίδρασης αυξάνονται τα mol των αερίων στο δοχείο (από ένα mol αερίων αντιδρώντων παίρνουμε 2 mol αερίων προϊόντων). Προφανώς, υπό σταθερή θερμοκρασία και σταθερό όγκο τα περισσότερα mol ασκούν μεγαλύτερη πίεση.

β. Όταν η πίεση σταθεροποιηθεί η αντίδραση έχει φθάσει σε χημική ισορροπία. Για την ισορροπία γράφουμε το πινακάκι μεταβολής των mol:



Αρχ. 8 5,5 –

Αντ. x x –

Παρ. – – 2x

X.I. 8–x 5,5–x 2x

Για το CO δίνεται ότι: $2x = 9 \Rightarrow x = 4,5$.

Άρα στην ισορροπία υπάρχει 1 mol CO₂, 3,5 mol C και 9 mol CO.

$$K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} = \frac{\left(\frac{9}{2,25}\right)^2}{\frac{1}{2,25}} = 36.$$

Δεδομένου ότι το CO₂ είναι σε έλλειμμα, $\alpha = \frac{4,5}{5,5} = \frac{9}{11}$.

Δ2)

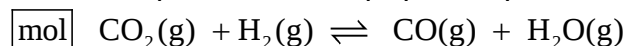
$$\frac{\Delta C_{CO_2}}{\Delta t} = \frac{\left(\frac{1-5,5}{2,25}\right)M}{40\text{ s}} = \frac{2}{40} \frac{M}{s} = 0,05 \frac{M}{s} \text{ και } U_{αντιδρασης} = -\frac{\Delta C_{CO_2}}{\Delta t} = 0,05 \frac{M}{s}$$

Δ3)

α. Στη νέα ισορροπία ισχύει: $K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]'} \Rightarrow 36 = \frac{[3,6]^2}{[CO_2]'} \Rightarrow [CO_2]' = 0,36$

και $n_{CO_2} = 0,36 \cdot 2,25 \text{ mol} = 0,81 \text{ mol}$. Επίσης: $n_{CO} = 3,6 \cdot 2,25 \text{ mol} = 8,1 \text{ mol}$

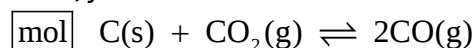
β. Με την προσθήκη του υδρογόνου έγιναν τα εξής :



Αντ. ψ ψ

Παρ. ψ ψ

Επίσης:



Αντ. 2ω

Παρ. ω ω

Αναλογιζόμενοι για κάθε συστατικό τα mol που είχαμε, τα mol που αντέδρασαν και τα mol που παράχθηκαν έχουμε :

για μεν το CO : $n_{CO} = (9 + \psi - 2\omega) \text{ mol} = 8,1 \text{ mol}$ (1)

για δε το CO_2 : $n_{CO_2} = (1 + \omega - \psi) \text{ mol} = 0,81 \text{ mol}$ (2)

Από (1) και (2) με πρόσθεση κατά μέλη $10 - \omega = 8,91 \Rightarrow \omega = 1,09$ (3)

Επιπλέον η (2) λόγω (3) γίνεται: $(1 + 1,09 - \psi) \text{ mol} = 0,81 \text{ mol} \Rightarrow \psi = 1,28$ (4)

Για την πρώτη ισορροπία ισχύει : $K'_c = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]}$ και αν η αρχική ποσότητα του

H_2 ήταν z mol με αντικατάσταση έχουμε :

$$1 = \frac{\frac{8,1}{2,25} \cdot \frac{1,28}{2,25}}{\frac{0,81}{2,25} \cdot \frac{(z - 1,28)}{2,25}} \Rightarrow z - 1,28 = 12,8 \Rightarrow z = 14,08$$

Επομένως προστέθηκαν 14,08 mol υδρογόνου.

Ημερομηνία τροποποίησης: 17/04/2020

Επιμέλεια: Βατούγιος Πέτρος - Παπαστεργιάδης Θωμάς

Επιστημονικός έλεγχος: Αποστολόπουλος Κωνσταντίνος - Γιαλούρης Παρασκευάς