

Έστω ότι προσδίδουμε ένα αντιδραστήριο που απομακρύνει  $Fe^{3+}$   
 $\Rightarrow$  Η ισορροπία μετακινείται προς τα δεξιά  $\rightarrow$   
 $\rightarrow$  Διάλυμα υζρινότερο περισσότερο.

Πρέπει να  $K_c$  να μένει σταθερή

$$K_c = \frac{[SCN^{-}] [Fe^{3+}]}{[FeSCN^{2+}]}$$

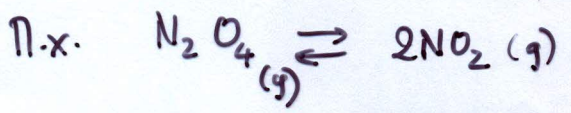
π.χ. Αύξηση  $[SCN^{-}] \rightarrow$   
 $\rightarrow$  πρέπει να αυξηθεί  $[FeSCN^{2+}]$

Μείωση  $[Fe^{3+}] \rightarrow$  Πρέπει  $[FeSCN^{2+}]$  να μειωθεί για να μένει  $K_c = \text{σταθερή}$   
 ή να αυξηθεί  $[SCN^{-}]$  να μειωθεί για να μένει  $K_c = \text{σταθερή}$ .

γ. Μεταβολή της θερμοκρασίας  $\rightarrow$  Προσοχή: Αλλαγή των  $K$  της ισορροπίας ( $K_c, K_p$ ) που είναι

Αύξηση της  $T$  (θέρμανση) ευνοεί αντιδράσεις ενδόθερες

Μείωση της  $T$  ευνοεί τις εξώθερες αντιδράσεις



Γνωρίζουμε ότι  $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$  (ενδόθετη)

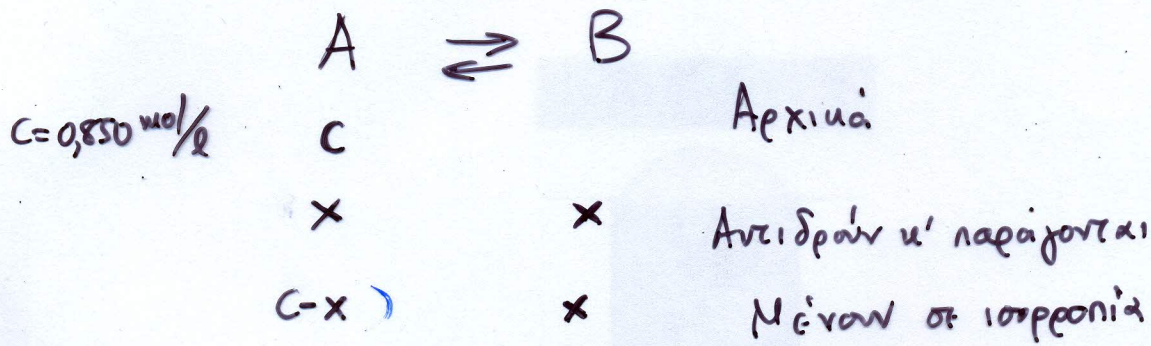
Άρα  $2NO_2 \rightarrow N_2O_4$  (εξώθετη)

Άρα αύξηση της  $T$  ευνοεί την παραγωγή  $NO_2$  συνεπώς μετατοπίζει ισορροπία προς τα δεξιά

## Παραδείγματα υπολογισμών συγκεντρώσεων ισορροπίας

52

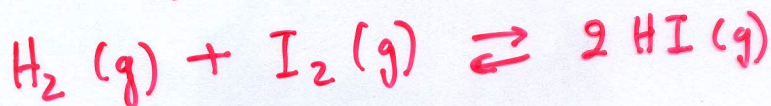
1. Δίνεται η αντίδραση  $A \rightleftharpoons B$  με  $K_c = 24$  (στ. μία Τ)  
Αρχικά το Α βρίσκεται σε συγκέντρωση  $0,850 \text{ mol/l}$ .  
Υπολογίστε  $[A]_{\text{ισορ}}$  και  $[B]_{\text{ισορ}}$ .



$$\text{Αρα } K_c = \frac{[B]}{[A]} = \frac{x}{C-x} = \frac{x}{0,850-x} = 24 \rightarrow \boxed{x = 0,816 \text{ M}}$$

$$\text{Αρα } [A]_{\text{ισορ.}} = C - x = (0,850 - 0,816) \text{ M} = 0,034 \text{ M}$$
$$[B]_{\text{ισορ.}} = x = 0,816 \text{ M}$$

2. Ένα μίγμα  $1 \text{ mol H}_2$  και  $1 \text{ mol I}_2$  τοποθετείται σε ένα δοχείο όγκου  $2 \text{ L}$  στα  $430^\circ\text{C}$ . Υπολογίστε τις  $[H_2]_{\text{ισορ}}$ ,  $[I_2]_{\text{ισορ}}$  και  $[HI]_{\text{ισορ}}$ . Δίνεται η αντίδραση



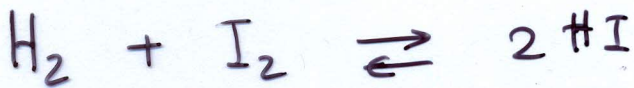
$$\text{με } K_c = 54,3 \text{ στα } 430^\circ\text{C}$$

Αρχικά υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις των ουσιαστικών:

$$1 \text{ mol H}_2 / 2 \text{ L} = 0,5 \text{ M H}_2$$

$$1 \text{ mol I}_2 / 2 \text{ L} = 0,5 \text{ M I}_2$$

Δεν υπάρχει αρχικά κατόλου HI δηλ.  $0 \text{ M HI}$



0,5M	0,5M	-	Αρχικά
x	x	2x	Αντιδρών κ' παράγονται
0,5-x	0,5-x	2x	Μένων σε ισορροπία

Γράφουμε  $K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(2x)^2}{(0,5-x)^2} = 54,3 \Rightarrow$

$\Rightarrow \frac{2x}{0,5-x} = 7,37 \Rightarrow x = 0,393 M$

Αρα σε ισορροπία, οι συγκεντρώσεις είναι:

$[H_2] = 0,5 - x = (0,5 - 0,393) M = 0,107 M$

$[I_2] = 0,107 M$  και  $[HI] = 2x = 2 \cdot 0,393 M \Rightarrow [HI] = 0,786 M$

3. Ιδιο πρόβλημα με το προηγούμενο αλλά οι αρχικές συγκεντρώσεις των συστατικών είναι: 0,00623 M  $H_2$ , 0,00414 M  $I_2$ , 0,0224 M HI.

$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2 HI$	
0,00623 M    0,00414 M    0,0224 M	Αρχικά
x                    x                    2x	Αντιδρών κ' παράγονται
0,00623-x    0,00414-x    0,0224+2x	Μένων σε ισορροπία

$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(0,0224+2x)^2}{(0,00623-x)(0,00414-x)} = 54,3 \Rightarrow$

$\Rightarrow 50,3 x^2 - 0,653 x + 8,98 \cdot 10^{-4} = 0$

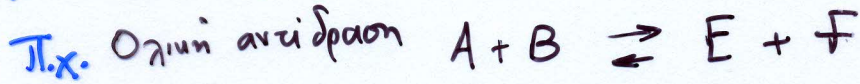
$x = \frac{0,653 \pm \sqrt{\Delta}}{2 \cdot 50,3}$        $\Delta = (0,653)^2 - 4 \cdot 50,3 \cdot 8,98 \cdot 10^{-4} = 0,246$

$x = \begin{cases} 0,0114 M \\ 0,00156 M \end{cases} \rightarrow$  Αδύνατη γιατί θα σήμαινε ότι αντιέδρασαν περισσότερα moles  $H_2$  και  $I_2$  απ' όσα ήταν διαθέσιμα.

Αρα  $x = 0,00156 M$  οπότε  $[H_2]_{ισπ} = (0,00623 - 0,00156) M = 0,00467 M$   
 $[I_2]_{ισπ} = 0,00258 M$ ,  $[HI] = 0,0255 M$

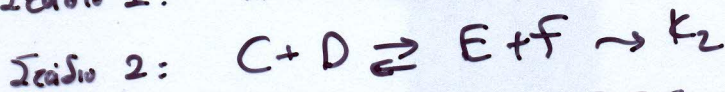
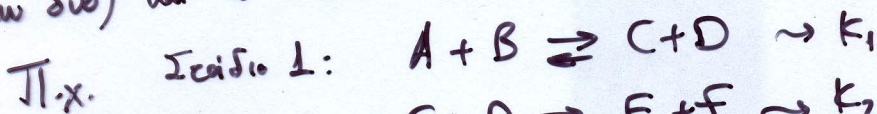
# Πολλαπλή ισορροπία

Η τιμή της  $K$  είναι ανεξάρτητη από τα στάδια που γίνεται η αντίδραση και εξαρτάται μόνο από τα αρχικά και τελικά προϊόντα.



$$K_{ολ} = \frac{[E][F]}{[A][B]} \quad (1)$$

Γνωρίζουμε όμως ότι η παραπάνω αντίδραση γίνεται σε στάδια (όπως δίδ) και το να είναι από αυτά εμπειρίεχη μία ισορροπία.

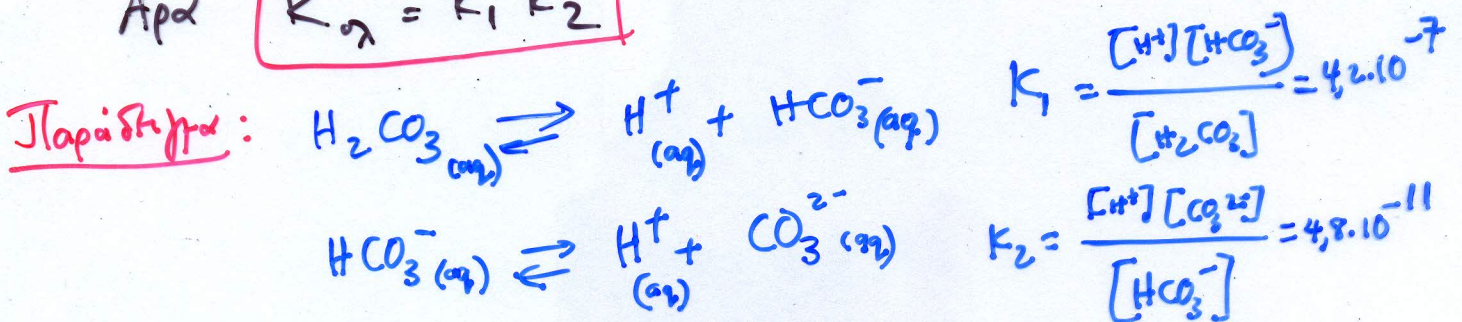


Γράφουμε  $K_1 = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (2)$  και  $K_2 = \frac{[E][F]}{[C][D]} \quad (3)$

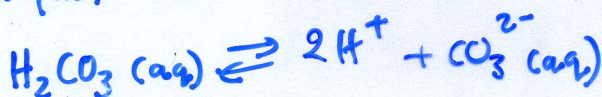
Πολλαπλασιάζουμε τις (2) και (3) κατά μέλη:

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{[C][D]}{[A][B]} \cdot \frac{[E][F]}{[C][D]} = \frac{[E][F]}{[A][B]} = K$$

Άρα  $K_{ολ} = K_1 K_2$



Η ολική αντίδραση είναι



$$K_{ολ} = K_1 K_2 = (4,2 \cdot 10^{-7}) (4,8 \cdot 10^{-11}) = 2 \cdot 10^{-17}$$

$$K_{ολ} = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]^2}{[H_2CO_3]}$$

## Οξέα - Βάσεις - Άλατα

Ηλεκτρολύτες : Ουσίες που άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα  
(αφίνουν τα ιόντα)  
με ταυτόχρονη χημική μεταβολή.

Ισχυροί ηλ/λύτες : Ουσίες που τα υδατικά τους διαλύματα εμφανίζουν πολύ μεγάλη αγωγιμότητα

Π.χ. NaCl, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>

Ασθενείς ηλ/λύτες : Ουσίες που τα υδατικά τους διαλύματα εμφανίζουν μικρή αγωγιμότητα

Π.χ. NH<sub>4</sub>OH, CH<sub>3</sub>COOH, HCN  
(υδροξείδιο αμμωνίας) (οξικό οξύ) (υδροκυάνιο)

Γιατί άγουν το ρεύμα; Γιατί μέσα στα διαλύματά τους δημιουργούνται ιόντα (φορτισμένα σωματίδια)

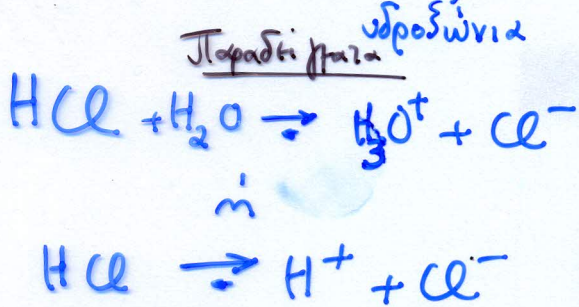
1663 - Boyle

Οξέα :  
 → Ξινή γεύση  
 → Αλλάζουν χρώμα των δεικτών  
 → Αντιδρούν με κάποιες άλλες ουσίες (βάσεις) (εξουδετερώνονται)

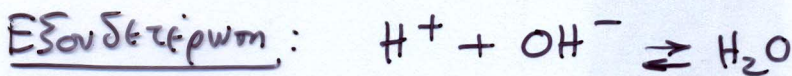
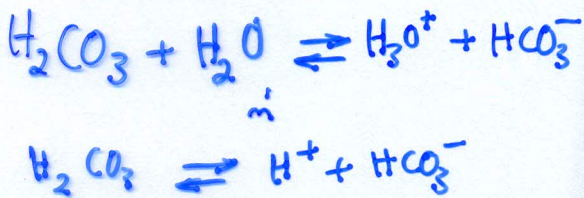
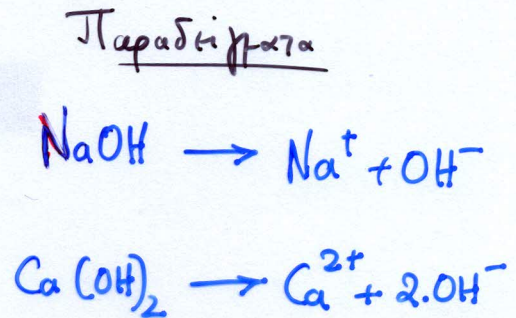
Βάσεις :  
 → Πικρή γεύση  
 → Αλλάζουν χρώμα δεικτών  
 → Αντιδρούν με οξέα (εξουδετερώνονται).

# Οξεία - Βάσεις: Ορισμός Arrhenius

Όταν διαλυθούν στο  $H_2O$   
δίνουν κατιόντα  $H^+$  ( $H_3O^+$ )



Όταν διαλυθούν στο  $H_2O$   
δίνουν ανιόντα υδροξυλίου ( $OH^-$ )



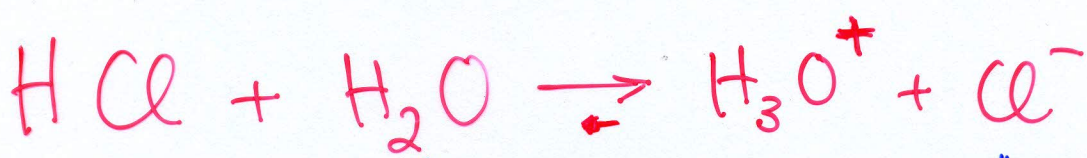
Πρόβλημα Arrhenius: Ο ορισμός οξείων-βάσεων είναι περιορισμένος γιατί αναφέρεται μόνο στην εξέταση ουλών σε υδατικά διαλύματα.

# Οξεία - Βάσεις: Ορισμός Brønsted-Lowry

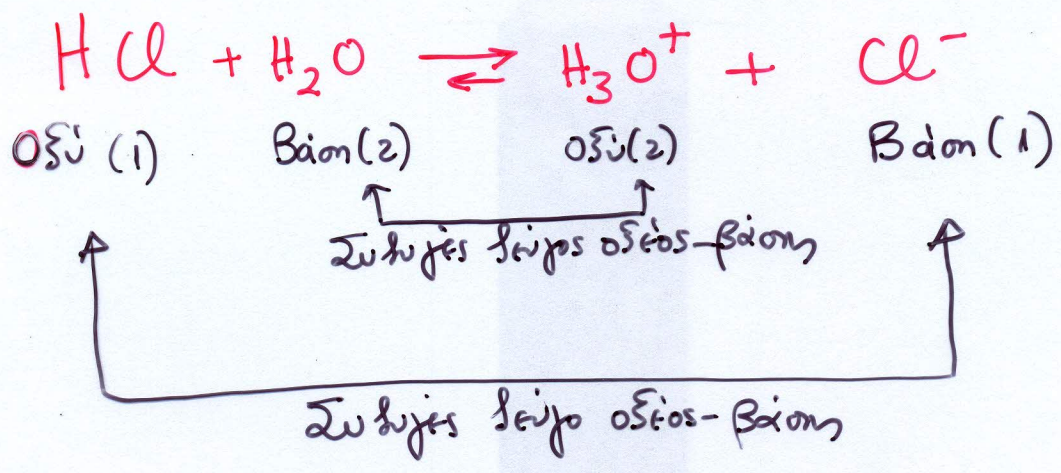
Δότης πρωτονίων  
( $H^+$ ) σε μία  
άλλη ουσία

Δέκτης πρωτονίων ( $H^+$ )

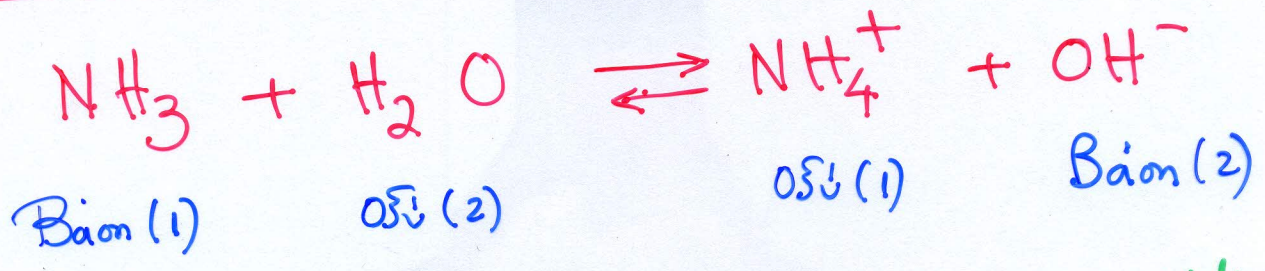
Προσέξτε:  $H^+$ : Πρωτόνιο ή κατιόν υδρογόνου ή υδρογονοκατιόν



$\downarrow$   $\downarrow$   $\downarrow$   $\downarrow$   
 Οξύ (1) που δίνει  $H^+$  στο  $H_2O$       Βάση (2) που παίρνει  $H^+$  από το  $H_2O$       Οξύ (2) που προκύπτει από τη βάση (2). Δίνει  $H^+$  στο  $Cl^-$       Βάση (1) που προκύπτει από το οξύ (1). Παίρνει  $H^+$  από το  $H_3O^+$



Άλλο παράδειγμα οξέος-βάσεων κατά B-L



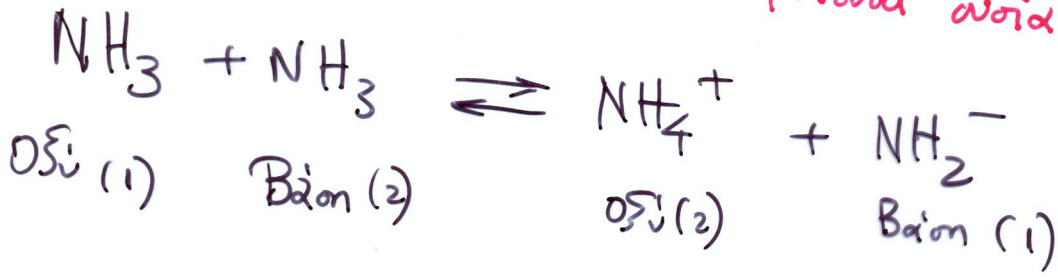
Πρωτογενείς αντιδράσεις: Περιέχουν μεταφορά  $H^+$

Αμφιπρωτικές ή εναμφοτεριζούσες ουσίες

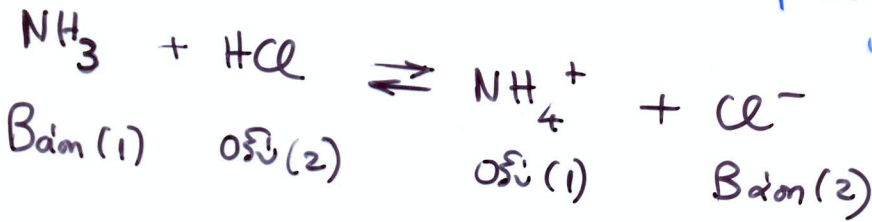
Συμπεριφέρονται άλλοτε σαν οξύ και άλλοτε σαν βάση.

Π.χ.  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_3COOH$

Η υδατική αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ) είναι ένα αμφότερο οξύ



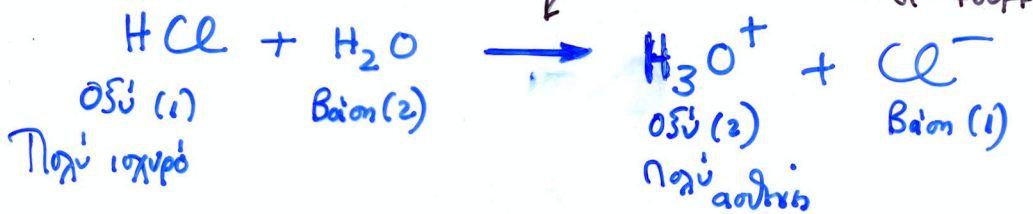
Επίσης η παρακάτω είναι αντίδραση οξέος - βάσης χωρίς να υπάρχει  $\text{H}_2\text{O}$



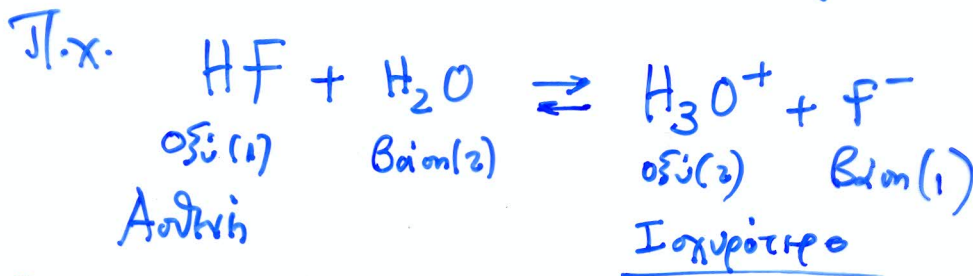
## Σχέση ισχύος οξέων - βάσεων

Ισχυρά οξέα: Η οξοβαση ισορροπία μετατοπισμένη τελεσίως προς τα δεξιά

π.χ.  $\text{HCl}$



Ασθενή οξέα: Διίστανται λίγο. Η οξοβαση ισορροπία μετατοπισμένη αριστερά ή πολύ λίγο προς τα δεξιά



Ομοίως έχουμε ισχυρά (π.χ.  $\text{NaOH}$ ) και ασθενή ( $\text{NH}_3$ )

Βάσεις

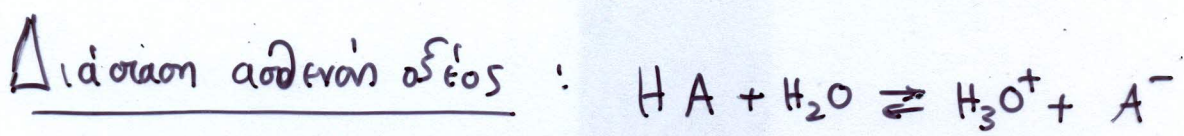
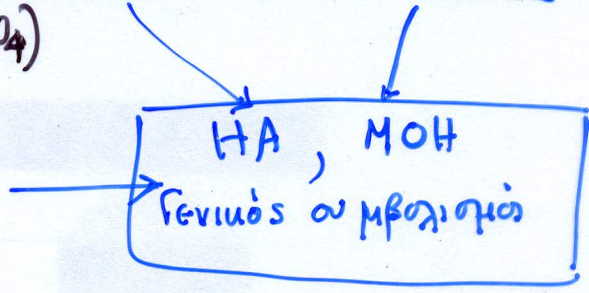


# Ιον(τ)ική ισορροπία

Χημική ισορροπία στην οποία εμπλεκόμενα είναι ιόντα.

Την μελετάμε στα **ασθενή οξέα**, τις **ασθενή βάσεις** και μερικά άλατα ( $H_2Cl_2$ ,  $ClSO_4$ )

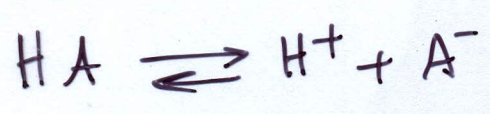
Επικεντρώνουμε σε αυτά.



$$K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]} \Rightarrow K[H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Πιο απλά γράφουμε την αντίδραση



$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

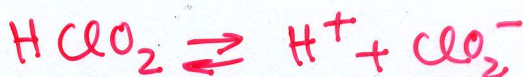
Σταθερά διάστασης ή ιονιογόνων των οξέος.

$$pK_a = -\log K_a$$

Ορισμός  $pK_a$

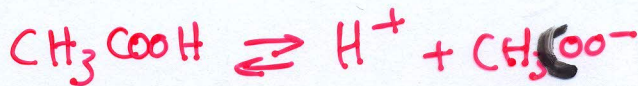
Όσο μεγαλύτερη η  $K_a$  (μικρότερη  $pK_a$ ) τόσο λιγότερο ασθενή (πιο ισχυρό) είναι ένα οξύ

Π.χ. Χλωριώδες οξύ



$$K_a = 1,1 \cdot 10^{-2} \quad pK_a = 1,96$$

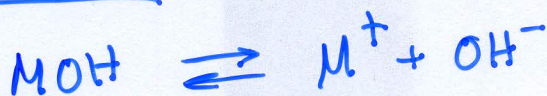
Οξικό οξύ



$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad pK_a = 4,74$$

Και τα δύο είναι ασθενή, αλλά το CH<sub>3</sub>COOH είναι πιο ασθενή από το HClO<sub>2</sub>

Διάσταση ασθενούς βάσης :

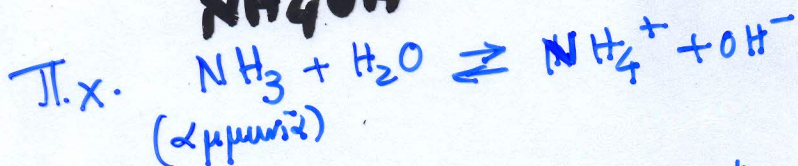


$$K_b = \frac{[\text{M}^+][\text{OH}^-]}{[\text{MOH}]}$$

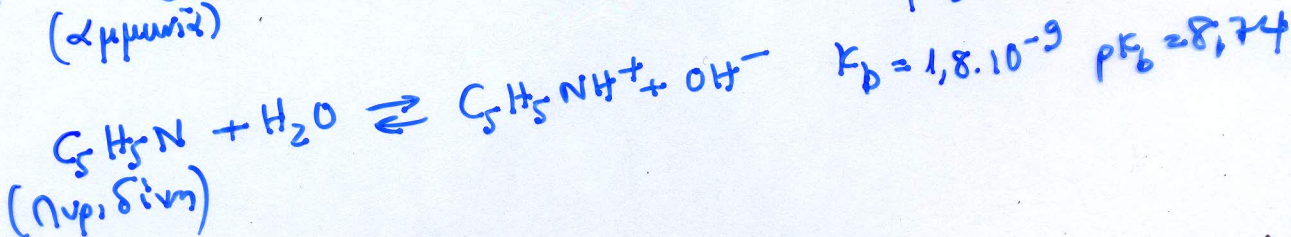
$$pK_b = -\log K_b$$

Σταθερά διασάισης της βάσης

**NH<sub>4</sub>OH**



$$K_b = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad pK_b = 4,74$$



$$K_b = 1,8 \cdot 10^{-9} \quad pK_b = 8,74$$

K<sub>a</sub> , K<sub>b</sub> : Εξαρτώνται μόνο από την θερμοκρασία (T)

Κατά τα άλλα είναι σταθερές και αποτελεί μέτρο της ισχύος του οξέος ή της βάσης όπου αναφέρονται.