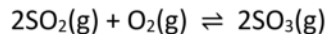


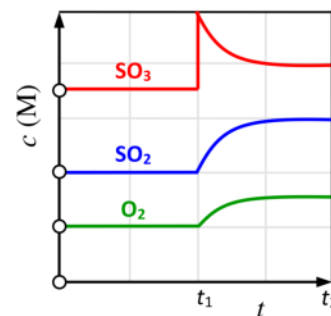
8. Αρχή Le Chatelier και διαγράμματα συγκεντρώσεων και ταχυτήτων

Θα εξετάσουμε τα διαγράμματα συγκέντρωσης - χρόνου καθώς και ταχύτητας - χρόνου σε σχέση με τις μεταβολές που επηρεάζουν τη θέση μιας χημικής ισορροπίας.

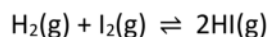
α) Μεταβολή της συγκέντρωσης αντιδρώντος ή προϊόντος. Ας υποθέσουμε ότι σε ένα δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία που ακολουθεί.



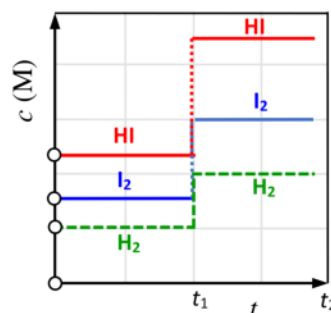
Τη χρονική στιγμή t_1 προσθέτουμε επιπλέον ποσότητα $\text{SO}_3(\text{g})$ χωρίς άλλη μεταβολή. Με βάση την αρχή Le Chatelier η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά μέχρι την αποκατάσταση νέας χημικής ισορροπίας, από τη χρονική στιγμή t_2 και μετά, όπως φαίνεται στο διπλανό σχήμα. Προσέξτε ότι οι μεταβολές των συγκεντρώσεων των συστατικών της ισορροπίας αντιστοιχούν στους συντελεστές της αντίδρασης. Προσέξτε επίσης ότι η προσθήκη επιπλέον ποσότητας ενός αντιδρώντος ή προϊόντος υποδηλώνεται με την απότομη αύξηση της συγκέντρωσής του.



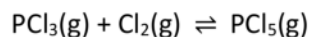
β) Μεταβολή της πίεσης. Σε ένα δοχείο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:



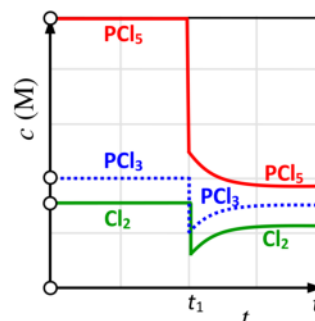
Τη χρονική στιγμή t_1 αυξάνουμε την πίεση στο δοχείο με υποδιπλασιασμό του όγκου του και χωρίς μεταβολή στη θερμοκρασία. Οι συγκεντρώσεις των συστατικών της αρχικής ισορροπίας αρχικά διπλασιάζονται απότομα (λόγω του υποδιπλασιασμού του όγκου) και καθώς η θέση της ισορροπίας δεν αλλάζει (τα mol των αερίων δεν μεταβάλλονται από τα αντιδρώντα στα προϊόντα) θα παραμείνουν έτσι. Προσέξτε ότι η αύξηση της πίεσης υποδηλώνεται από την αναλογική απότομη αύξηση των συγκεντρώσεων και των τριών συστατικών της ισορροπίας (αν και θα μπορούσαν να προστεθούν και οι κατάλληλες ποσότητες των τριών συστατικών).



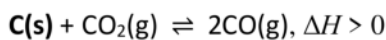
Ας υποθέσουμε τώρα ότι σε ένα άλλο δοχείο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:



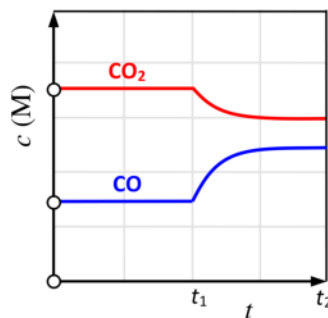
Τη χρονική στιγμή t_1 μειώνουμε απότομα την πίεση στο δοχείο με διπλασιασμό του όγκου του και χωρίς μεταβολή της θερμοκρασίας με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις των τριών συστατικών να υποδιπλασιαστούν. Στη συνέχεια και σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα αριστερά οπότε οι συγκεντρώσεις του Cl_2 και του PCl_3 θα αυξηθούν και η συγκέντρωση του PCl_5 θα μειωθεί.



γ) Μεταβολή της θερμοκρασίας. Ας υποθέσουμε ότι σε ένα δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία που ακολουθεί.

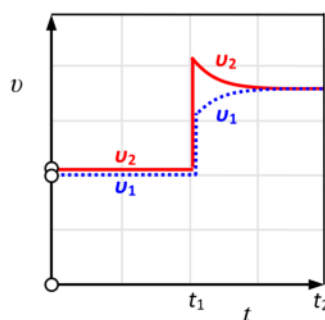


Τη χρονική στιγμή t_1 αυξάνουμε τη θερμοκρασία οπότε με βάση την αρχή Le Chatelier η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά μέχρι την αποκατάσταση νέας χημικής ισορροπίας, από τη χρονική στιγμή t_2 και μετά. Έτσι, η συγκέντρωση του CO θα αυξηθεί και του CO_2 θα μειωθεί, όπως φαίνεται στο διπλανό διάγραμμα. Σημειώστε ότι η ποσότητα του C(s) θα μειωθεί, αλλά η συγκέντρωσή του θεωρείται σταθερή.



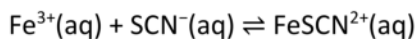
δ) Διαγράμματα ταχυτήτων - χρόνου. Σε δοχείο όγκου V στο οποίο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία, $\text{A(g)} + \text{B(g)} \rightleftharpoons 2\text{Γ(g)}, \Delta H < 0$ αυξάνουμε τη θερμοκρασία. Πως θα μεταβληθεί η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά (v_1) και η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά (v_2) μέχρι τη νέα ισορροπία;

Στην αρχική ισορροπία η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά θα είναι ίση με την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνονται και οι δύο ταχύτητες και προς τα δεξιά και προς τα αριστερά. Παράλληλα, η ισορροπία κατευθύνεται προς τα αριστερά, λόγω της αρχής Le Chatelier και επομένως η v_2 θα πρέπει να αυξάνεται περισσότερο. Καθοδόν προς τη νέα ισορροπία η v_2 μειώνεται και η v_1 αυξάνεται ώστε στη νέα ισορροπία οι δύο ταχύτητες να γίνουν πάλι ίσες.



9. Μετατόπιση μιας χημικής ισορροπίας με αραίωση του διαλύματος

Η μετατόπιση της θέσης μιας χημικής ισορροπίας σε διάλυμα, π.χ. υδατικό, με την αραίωση του διαλύματος μοιάζει με την περίπτωση της μείωσης της πίεσης με αύξηση του όγκου του δοχείου σε ισορροπίες στις οποίες συμμετέχουν αέρια. Έτσι, με την αραίωση του διαλύματος υπό σταθερή θερμοκρασία ο όγκος του διαλύματος αυξάνεται και οι συγκεντρώσεις όλων των συστατικών της ισορροπίας μειώνονται απότομα. Και στην περίπτωση αυτή η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς την κατεύθυνση του μεγαλύτερου αριθμού διαλυμένων σωματιδίων. Έστω για παράδειγμα η ισορροπία:



Με την αραίωση του διαλύματος, οι συγκεντρώσεις του $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, του $\text{SCN}^{-}(\text{aq})$ και του $\text{FeSCN}^{2+}(\text{aq})$ μειώνονται απότομα (και αναλογικά) οπότε σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα αριστερά, όπου είναι τα περισσότερα διαλυμένα σωματίδια ($1 + 1 = 2$, έναντι 1), μέχρι την αποκατάσταση νέας χημικής ισορροπίας. Το συνολικό φαινόμενο εμφανίζεται στο διπλανό διάγραμμα.

