

Lögmál Le Châtelier

Kaflí 15.5

Efnaverkfræði 101

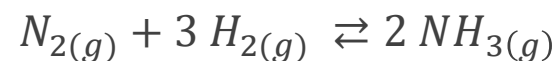
- ▶ Efnaiðnaður er ótrúlega stór og ábyrgur fyrir stórum meirihluta af því sem notum dagsdaglega
 - ▶ Bragðefni, litarefni
 - ▶ Áburður, jarðvegsblandanir
 - ▶ Hrein efnasambönd fyrir rannsóknarstofur
 - ▶ Sýrur og basar fyrir annan iðnað og hreinsiefni.
 - ▶ Litarefni í málningu, fatarliti
 - ▶ Stóriðja eins og álver
 - ▶ Gerð snjallhluta þarfnast oft sterkra sýra og fágætra málma sem þarf að vinna með.

Hugmyndafræðin

- ▶ Í 4.bekk lærðum við um heimtur.
 - ▶ Heimtur eða nýtni er hversu mikið næst út úr efnahvarfi, en það er algengt að fá t.d ekki meira en kannski 80% heimtur úr lífrænum efnasmíðum og oft enn minna ef það er flókið og gerist í mörgum skrefum.
 - ▶ Því meiri nákvæmni og betri vinnuaðstaða/verkferlar = meiri heimtur.
- ▶ Efnaverkfræðingar í framleiðslu efna og sérstaklega hreinna efna til að nýta eyða miklum tíma í að fullkomna framleiðsluferlið.
 - ▶ Rétti þrýstingurinn
 - ▶ Réttu hitastigið
 - ▶ Réttu græjurnar og rétta aðferðin.

Haber ferlið

- ▶ Við erum farin að þekkja Haber ferlið ansi vel :

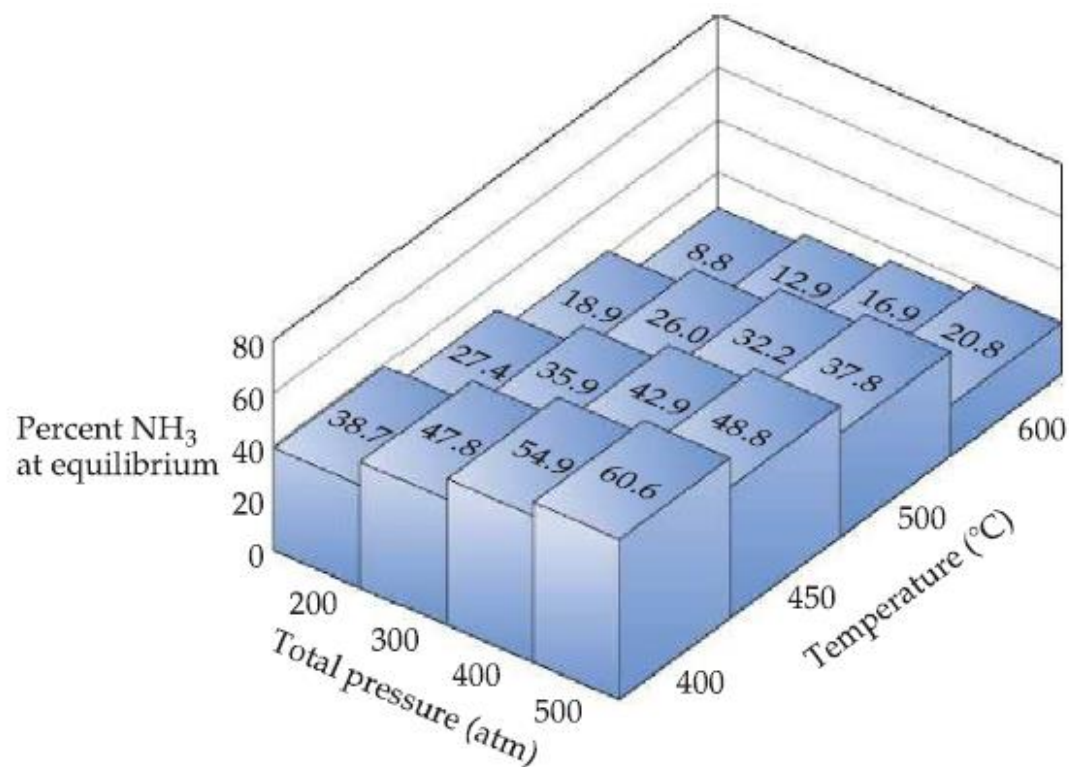


- ▶ Hvarfið hefur síðan jafnvægisfastann K eftir hvert hitastigið er ($K_c = 9,6$ við 300°)
- ▶ Vitum líka að þetta eru gastegundir og hlýða því kjörgasjöfnunni :

$$PV = nRT$$

- ▶ Því hlýtur magnið sem myndast í hvarfinu að vera háð hitastigi, þrýstingi og rúmmáli!

Heimtur Haber ferlisins



- ▶ Sjáum að hærri hiti þýðir minni heimtur!
- ▶ Sjáum líka að hærri þrýstingur gefur hærri heimtur
- ▶ Blanda af lægri hita og háum þrýstingi gefur öflugar heimtur!
- ▶ Trickið er að fá sem mestu út úr efnajafnvæginu!

Lögmál Le Châtelier

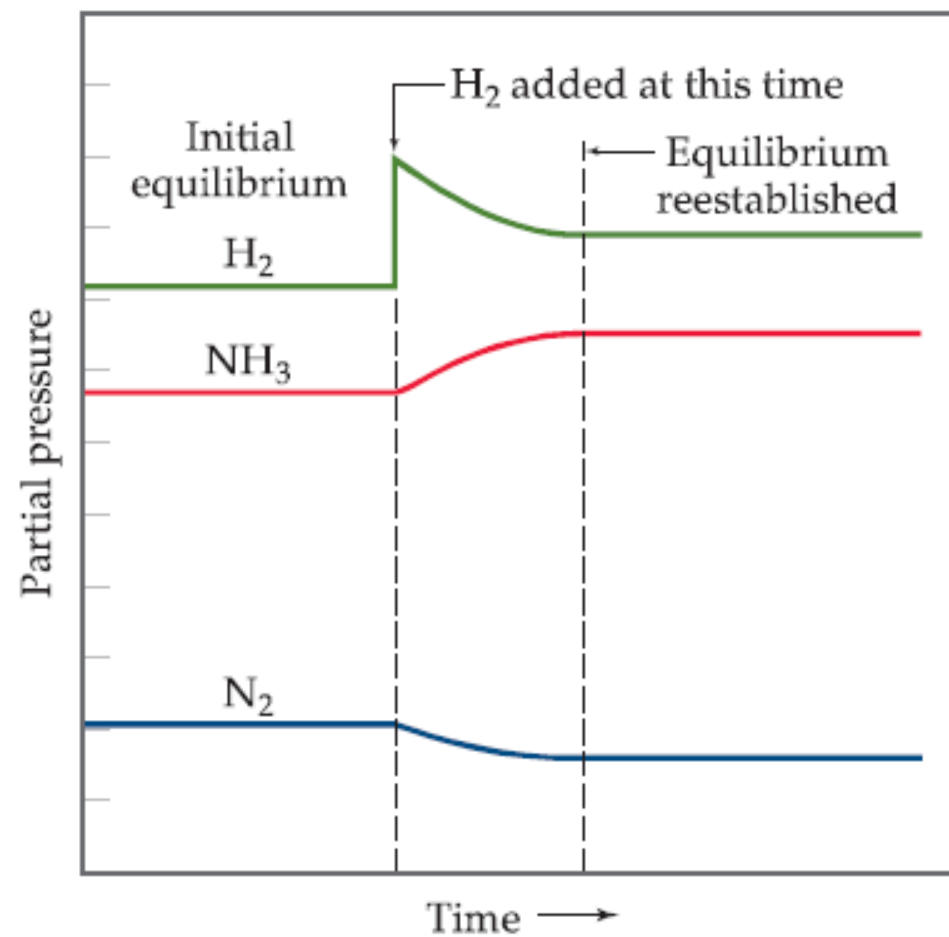
- ▶ Við þekkjum þessar breytingar á heimtum eftir utanað komandi aðstæðum eftir Lögmáli Le Chatelier.

Ef að kerfi við jafnvægi er raskað með breytingu á hitastigi, þrýstingi eða magni einhvers efnasambandanna í jafnvæginu þá mun kerfið hliðra jafnvæginu og mynda nýtt aðlagð jafnvægi.

- ▶ Lykilatriðið = röskun þýðir nýtt aðlagð jafnvægi
- ▶ Skiptum þessari röskun í þrennt :
 - ▶ 1 : breyting á magni/mólstyrks á hvarfefni eða myndefni
 - ▶ 2 : Breyting á þrýstingi eða rúmmáli
 - ▶ 3 : Breyting á hitastigi.

Áhrif þess að bæta við

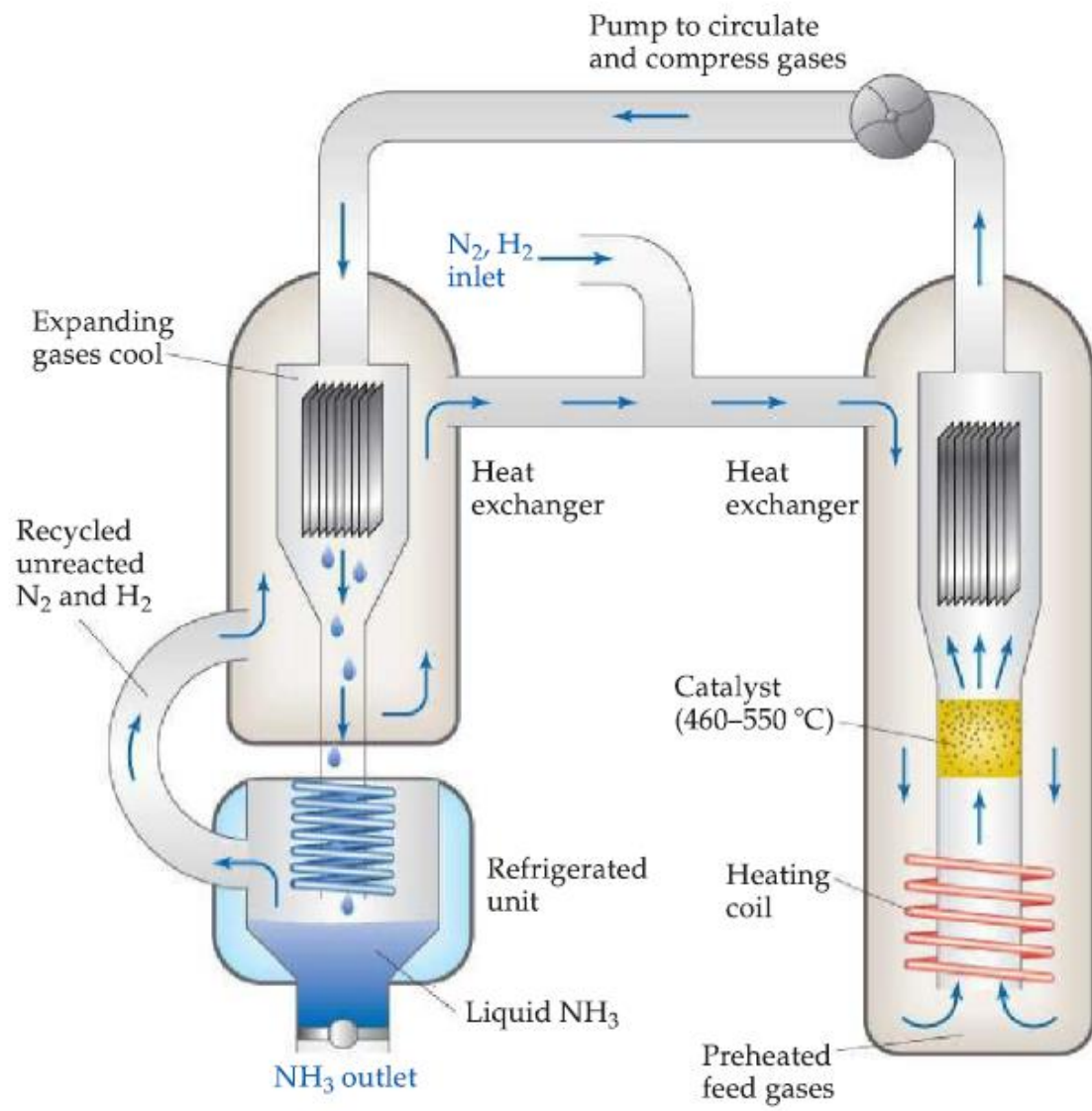
- ▶ Efnajafnvægi er viðkvæmt og eins og við vitum þýðir það að tvö hvörf eru að hvarfast þvert á hvort annað jafnhrott.
- ▶ Ef að við bætum við kerfi og aukum mólstyrk eins eða fleiri efna í efnajafnvæginu þá reynir kerfið að minnka aukninguna eins og hægt er og jafnvægið hliðrast.
 - ▶ Jafnvægið nær aldrei að ná utan um alla aukninguna.
- ▶ **Dæmi**
- ▶ Ef við erum með Haber ferlið eins og áður og við aukum mólstyrk H_2
- ▶ $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$ sem þýðir að ef við aukum styrk H_2 þá reynir kerfið að minnka styrkinn með því að hvarfa vetnið við nitrið og myndar meira ammoníak!
- ▶ Jafnvægið hliðrast því til hægri því meira NH_3 er að myndast.



Fjarlægjum efni eða minnkum styrk

- ▶ Sama gildir þegar við minnkum mólstyrk.
- ▶ Jafnvægið hliðrar sér til að bæta upp fyrir það sem það missti.
- ▶ **Dæmi**
- ▶ $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$ sem þýðir að ef við minnkum styrk H_2 þá reynir kerfið að auka styrkinn aftur með því að brjóta niður ammoníakið í vetni og nitur. Jafnvægið mun samt ekki ná að endurheimta fyrri styrk!
- ▶ Mikilvægt er að átta sig á því að við erum bara að færa mólstyrkinn á milli myndaefna og hvarfefna sem þýðir að :

K breytist ekki við þessar aðgerðir!



Sýnidæmi 15.13

a) og b) liður

- Skoðum jafnvægið :



- Látum ekki ΔH trufla okkur en það mun skipta máli þegar við komum í hitastigsbreytingar.
- A) Hvernig hliðrast jafnvægið þegar við aukum styrk N_2O_4 ?
- B) Hvernig hliðrast jafnvægið þegar við minnkum styrk NO_2 ?

Sýnidæmi 15.13 - Lausn

a) og b) liður

- Skoðum jafnvægið :



- A) Hvernig hliðrast jafnvægið þegar við aukum styrk N_2O_4 ?
- Kerfið hlýtur að vilja vinna með þennan aukna styrk svo það breytir N_2O_4 yfir í NO_2 ! Það þýðir að jafnvægið hliðrast til hægri í átt að myndefninu en K helst sá sami.
- B) Hvernig hliðrast jafnvægið þegar við minnkum styrk NO_2 ?
- Kerfið hlýtur að vilja bæta upp styrkinn sem það missti svo það byrjar að brjóta niður N_2O_4 í NO_2 sem þýðir að jafnvægið hliðast aftur til hægri og K er óbreytt.

Áhrif þrýstings og rúmmáls

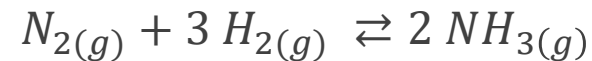
- ▶ Við munum eftir lögmáli Boyle's

$$P * V = \text{fasti}$$

- ▶ Sem segir okkur að ef t.d rúmmálið tvöfaldast þá verður þrýstingurinn að helmingast til að sambandið á milli rúmmáls og þrýstings sé fasti!
 - ▶ Meikar sense því að meira rúmmál þýðir að lofttegund myndi dreifa sér meira og við finnum minna fyrir henni og færri árekstrar eiga sér stað.
- ▶ Því segir Lögmál Le Chatelier að þegar við röskum efnajafnvægi með því að t.d minnka rúmmálið og þar af leiðandi auka þrýstinginn þá mun jafnvægið aðlagast sig með því að hliðrast í áttina að færri mólum!
 - ▶ Ég kalla þetta sófaregluna, stór sófi = meira pláss fyrir fólk, minni sófi = meiri þrýstingur og færri sem komast í hann !

Skoðum nánar áhrif þrýstings

- ▶ Skoðum enn og einu sinni Haber ferlið :



- ▶ Sem þýðir að ef við aukum rúmmálið á kerfinu þar sem Haber ferlið á sér stað þá mun jafnvægið hliðrast til vinstri í átt að hvarfefnunum
 - ▶ Meira pláss = fleiri mól
- ▶ Og ef við minnkum rúmmálið þar sem jafnvægið á sér stað þá mun það hliðrast til hægri í átt að ammoníakinu
 - ▶ Minna pláss = færri mól

Skoðum hvort lögmálið stenst

- ▶ Ef við erum með Haber ferlið við 472°C þar sem $K_p = 2,79 \times 10^{-5}$ og við erum með hlutþrýsting gasanna sem $7,38\text{ atm H}_2$, $2,46\text{ atm N}_2$ og $0,166\text{ atm NH}_3$
- ▶ Síðan er rúmmálið helmingað sem þýðir samkvæmt lögmáli Boyle's um gastegundir að þrýstingurinn tvöfaldist !
- ▶ Þá getum við sett upp jafnvægislíkinguna og reiknað hvarfkvótann Q útfrá nýju hlutþrýstingunum :
- ▶
$$Q_p = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{N}_2}) \cdot (P_{\text{H}_2})^3} = \frac{(0,332)^2}{(4,92) \cdot (14,76)^3} = 6,97 \cdot 10^{-6} \text{ sem er minna en } K !$$
- ▶ Þegar Q er minna en K þá hliðrast jafnvægið til hægri
 - ▶ Sem er í áttina að NH_3 sem er færri mól ! Svo að Lögmál Le Chatelier stenst!

En hvað með K ?

- ▶ Þar sem við hliðrum bara til á milli í jafnvæginu og hlutþrýstingar gastegundanna var það eina sem breyttist þá breytist K ekkert!
- ▶ K breytist ekki þegar við breytum rúmmáli eða þrýstingi.
- ▶ Heildarþrýstingurinn breytist ekkert og því er hlutfallið bara að hrærast til, en ekki breytast!
- ▶ En hvað ef við aukum þrýstinginn án þess að auka rúmmálið?
 - ▶ T.d. Með að bæta við gastegund sem hvarfast ekki við jafnvægið, eins og Argon.
- ▶ Lofttegundir hegða sér óháð hvor annarri svo að við myndum bara auka heildarþrýstinginn en ekki hlutþrýstinginn svo að ekkert breytist

$$P_{total} = P_{argon} + P_{NH_3} + P_{H_2} + P_{N_2}$$

Sýnidæmi 15.13

c) og d) liður

- Skoðum jafnvægið :



- C) Hvernig hliðrast jafnvægið þegar við bætum við auka N_2 gasi ?
- D) Hvernig hliðrast jafnvægið þegar við aukum rúmmál kerfisins?

Sýnidæmi 15.13 - Lausn

c) og d) liður

- Skoðum jafnvægið :



- C) Hvernig hliðrast jafnvægið þegar við bætum við auka N_2 gasi ?
 - N_2 er ekki í jafnvæginu okkar svo það eykur bara heildarþrýstinginn á kerfinu en hefur ekki áhrif á það sem gerist í jafnvæginu. Ekkert gerist.
- D) Hvernig hliðrast jafnvægið þegar við aukum rúmmál kerfisins?
 - Ef við aukum rúmmálið þá er skyndilega meira pláss fyrir sameindirnar til að dreifa úr sér og jafnvægið hliðrast í átt að fleiri mólum til að dreifa sér. Jafnvægið hliðrast til hægri.

Áhrif hitastigs

- ▶ Þegar við breytum magni eða mólstyrks efnis í efnajafnvægi hefur það engin áhrif á jafnvægisfastann K .
 - ▶ Ekki heldur þegar við breytum rúmmáli eða þrýstingi
- ▶ Hitastig hefur áhrif á K !
 - ▶ Getur bæði hækkað eða lækkað K
- ▶ Aukinn hiti gefur hverju atómi meiri hreyfiorku sem þýðir að auðveldara er að tengjast eða brotna niður og árekstrar milli þeirra eru kröftugri.

Skoðum þekkt jafnvægi



- ▶ Sem er kóbalt-vatns komplex í jafnvægi við kóbalt klóríð.
 - ▶ Komplexin í vatnslausn er **bleikur** og kóbaltklóríð lausnin er **blá**.
- ▶ Sjáum líka að hvarfið er innvermið !
 - ▶ Því að ΔH er jákvæð stærð
 - ▶ Það þýðir að hvarfið tekur til sín varma til að virka.
- ▶ Getum því áætlað að varmi hegði sér sem hvarfefni!

Setjum varmann inn í hvarfið

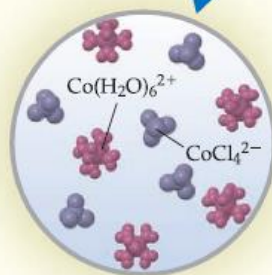
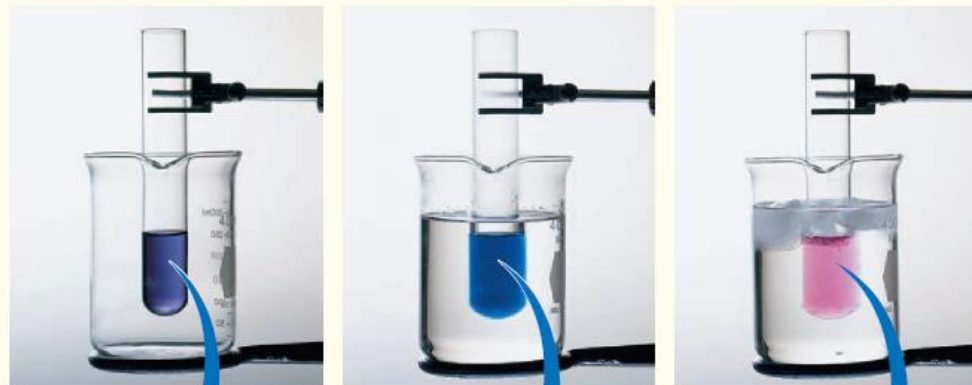
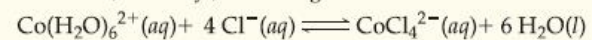
- ▶ Innvermin hvörf þurfa varma til að virka.
 - ▶ Þá er varmi hvarfefni
- ▶ Útvermin hvörf losa frá sér varma.
 - ▶ Þá er varmi myndefni
- ▶ Síðan getum við skoðað aukinn eða lækkaðan hita alveg eins og við myndum skoða aukið eða lækkað myndefni/hvarfefni !

*Innvermið hvarf : Hvarfefni + **hiti** $\rightleftharpoons$ myndefni*

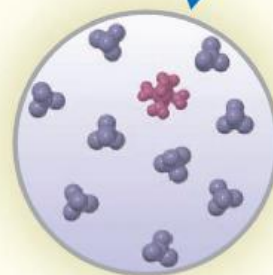
*Útvermið hvarf : Hvarfefni $\rightleftharpoons$ myndefni + **hiti***

EFFECT OF TEMPERATURE CHANGES

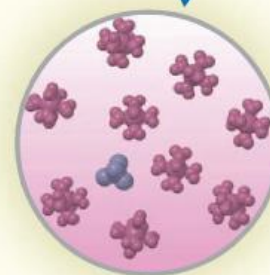
Almost every equilibrium constant changes in value as the temperature changes. In an endothermic reaction, such as the one shown, heat is absorbed as reactants are converted to products. Increasing the temperature causes the equilibrium to shift to the right and K to increase. Lowering the temperature shifts the equilibrium in the direction that produces heat, to the left, decreasing K .



At room temperature both the pink $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ and blue CoCl_4^{2-} ions are present in significant amounts, giving a violet color to the solution.



Heating the solution shifts the equilibrium to the right, forming more blue CoCl_4^{2-} .



Cooling the solution shifts the equilibrium to the left, toward pink $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

Sýnidæmi 15.13 - lausn

e) og f) liður

- Skoðum jafnvægið :



- C) Hvernig hliðrast jafnvægið þegar við aukum hitastigið ?
- D) Hvernig hliðrast jafnvægið þegar við lækkum hitastigið ?

Sýnidæmi 15.13

e) og f) liður

- Skoðum jafnvægið :



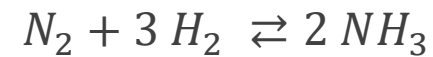
- C) Hvernig hliðrast jafnvægið þegar við aukum hitastigið ?
 - Hvarfið er innvermið og því er hitinn sem hvarfefni! Og ef við aukum hvarfefnin þá reynir hvarfið að jafna sig og fer til hægri!
- D) Hvernig hliðrast jafnvægið þegar við lækkum hitastigið ?
 - Ef við lækkum hitann þá reynir hvarfið að bæta upp fyrir það og hlýtur því að fara til vinstri.

Áhrif þess að breyta hita á fastann K

- ▶ Við erum búin að tala oft um það að eina sem breytir K er að breyta hitastiginu þar sem jafnvægið á sér stað.
 - ▶ Breytt hitastig breytir hreyfiorku sameindanna og getur auðveldað hvarf eða hægt á því.
- ▶ Þar sem hiti er ekki í jafnvægislíkingunni en við túlkum hann sem annaðhvort myndefni eða hvarfefni þá breytist hlutfallið og fastinn K !
- ▶ Þegar við hækkum hitastigið
 - ▶ Hækkar K í innvermum hvörfum
 - ▶ Lækkar K í útvermum hvörfum
- ▶ Þegar við lækkum hitastigið breytist K einmitt öfugt.
 - ▶ K hækkar í útvermum og K lækkar í innvermum.

Sýnidæmi 15.14

- ▶ Reiknið vermisbreytinguna ΔH með því að nota myndunarvermin ΔH_f fyrir eftirfarandi hvarf :



- ▶ Segið til um hvernig jafnvægisfasti hvarfsins myndi breytast með breyttu hitastigi.

Sýnidæmi 15.14 - lausn 1/2

- Munum að við reiknum ΔH með :

$$\Delta H = \sum \Delta H_f \text{ myndefnin} - \sum \Delta H_f \text{ hvarfefnin}$$

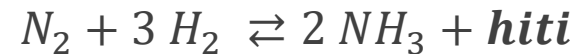
- Flettum upp staðalmyndunarvermis gildunum og munum að fyrir tvíatómasameindir er $\Delta H_f = 0$
- Svo að $\Delta H = \left(2 \text{ mól} * \left(-46,19 \frac{\text{kJ}}{\text{mól}} \right) \right) - (1 \text{ mól} * 0 + 3 \text{ mól} * 0) = -92,38 \text{ kJ}$
- Sem þýðir að hvarfið er útvermið.

Sýnidæmi 15.14 - lausn 2/2

- Fyrst að hvarfið er útvermið þá getum við sagt að hiti sé myndefni!

- Það er að myndast varmi.

- Það þýðir að hvarfið er í raun :



- Þegar við aukum hitann þá aukum við myndefnin og jafnvægið fer til vinstri !

- Þegar við lækkum hitann þá vantar myndefni og hvarfið fer til hægri.

- Skoðum síðan breytinguna á K :

- $K = \frac{\textit{myndefni}}{\textit{hvarfefni}} = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] * [H_2]^3}$

- Svo þegar að hvarfið fer til hægri þá er K að hækka og til vinstri þá lækkar K!

Áhrif efnahvata

- ▶ Bókin gerir ráð fyrir að allir viti hvað efnahvatar eru.
 - ▶ Svo ekki mikið gagn í henni þar, enda er fjallað um þá í kafla 14 aðallega.
- ▶ Förum því nánar í þá þegar við förum í kafla 14 í vor!
- ▶ En aðalatrið er :
- ▶ *Efnahvati flýtir fyrir hvarfinu með því að hjálpa eindunum sem eru að hvarfast að „finna“ hvort annað og eykur líkurnar á því að samruni milli atóma eigi sér stað!*
 - ▶ Þannig er skólinn sem staður þar sem við hittumst efnahvati fyrir félagslífið okkar og samskipti!
- ▶ **Efnahvati hefur því ekkert með hvarfið sjálft að gera, eykur bara hraðann og breytir því hvorki jafnvæginu né fastanum K!**
 - ▶ Hvörfin ganga bara hraðar, og jafnhratt í báðar áttir