

## Ελάχιστη απόδοση χημικής αντίδρασης

Έστω η αμφίδρομη αντίδρασης της μορφής:  $kA_{(g)} + \lambda B_{(g)} \rightleftharpoons \mu \Gamma_{(g)} + \nu \Delta_{(g)}$  που διεξάγεται σε σταθερή θερμοκρασία, σε σταθερό όγκο  $V$ , τα αντιδρώντα  $A_{(g)}$  και  $B_{(g)}$  βρίσκονται σε στοιχειομετρική αναλογία,  $n_A=n$  και  $n_B=(\lambda/k) \cdot n$  και επιπλέον  $k+\lambda=\mu+\nu$ . Γιατί η απόδοση  $\alpha$  εμφανίζει τότε την ελάχιστη τιμή;

### Απάντηση:

- ✓ Αρχικά θα δείξουμε ότι η τιμή της απόδοσης καθορίζεται μόνο από τις δεδομένες τιμές των συντελεστών της αντίδρασης και τη θερμοκρασία.

Αντίδραση:	$kA_{(g)}$	+	$\lambda B_{(g)}$	$\rightleftharpoons$	$\mu \Gamma_{(g)}$	+	$\nu \Delta_{(g)}$
<i>Αρχ. Καταστ.(I):</i>	$n$		$(\lambda/k) \cdot n$				
Αντιδρ.- Παράγ.:	$-x$		$-(\lambda/k) \cdot x$		$(\mu/k) \cdot x$		$(\nu/k) \cdot x$
<i>Στη Χ.Ι.(I):</i>	$(n - x)$		$(\lambda/k) \cdot (n - x)$		$(\mu/k) \cdot x$		$(\nu/k) \cdot x$

Έστω  $c_0=n/V$ , Απόδοση:  $\alpha=x/n$ ,  $x=\alpha n$ , οπότε:

$$K_c = \frac{[\Gamma(g)]^\mu [\Delta(g)]^\nu}{[A(g)]^k [B(g)]^\lambda} = \frac{\left(\frac{\mu \alpha c_0}{k}\right)^\mu \left(\frac{\nu \alpha c_0}{k}\right)^\nu}{(c_0 - \alpha c_0)^k \left[\frac{\lambda(c_0 - \alpha c_0)}{k}\right]^\lambda} = c_0^{(\mu+\nu)-(k+\lambda)} \frac{\alpha^{(\mu+\nu)}}{(1-\alpha)^{(k+\lambda)}} \left(\frac{\mu}{k}\right)^\mu \left(\frac{\nu}{k}\right)^\nu \left(\frac{k}{\lambda}\right)^\lambda$$

Επειδή  $k+\lambda=\mu+\nu$  τότε  $K_c = \frac{\alpha^{(\mu+\nu)}}{(1-\alpha)^{(k+\lambda)}} \left(\frac{\mu}{k}\right)^\mu \left(\frac{\nu}{k}\right)^\nu \left(\frac{k}{\lambda}\right)^\lambda$  που σημαίνει ότι η απόδοση εξαρτάται μόνο από τη τιμή της  $K_c$ , δηλαδή μόνο από τη θερμοκρασία, καθώς και από τις δεδομένες τιμές των συντελεστών της αντίδρασης.

### Σημείωση:

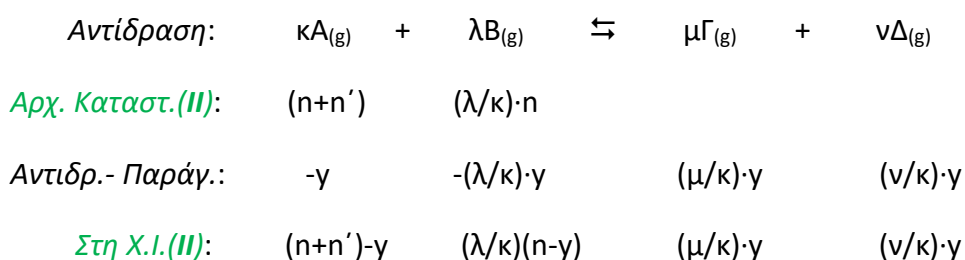
- ✓ Στη περίπτωση της εστεροποίησης, έχουμε ομογενή Χ.Ι. με  $k=\lambda=\mu=\nu=1$  και επιπλέον  $\Delta H \cong 0$ , οπότε  $K_c = \text{σταθερή}$  ( $K_c=4$ ), με αποτέλεσμα η απόδοση να είναι ανεξάρτητη και από τη θερμοκρασία.

Τότε η εξίσωση γίνεται:  $4 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2}$ , οπότε πάντα  $\alpha=2/3$ , δηλαδή  $\alpha=66,7\%$

✓ **Τώρα θα δείξουμε ότι η τιμή της απόδοσης είναι και η ελάχιστη.**

Αν στη **X.I. (I)** προσθέσουμε  $n'$  mol A, λόγω της αρχής του Le Chatellier, η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά και θα καταλήξει σε μια νέα **X.I. (II)**, με αποτέλεσμα να αντιδράσει επιπλέον και ένα μέρος του  $n'$  mol A, οπότε από τα συνολικά  $(n+n')$  mol A θα αντιδράσουν  $\gamma$  mol A και προφανώς θα ισχύει  $\gamma > x$ .

Στην ίδια κατάσταση **X.I.(II)** θα καταλήγαμε και εάν είχαμε προσθέσει εξαρχής τα  $n'$  mol A, που σημαίνει ότι τα αντιδρώντα στην **Αρχ. Καταστ.(II)** δεν θα βρίσκονταν σε στοιχειομετρική αναλογία, αφού τότε το A θα βρίσκονταν σε στοιχειομετρική περίσσεια. Δηλαδή:



Η απόδοση πρέπει να υπολογιστεί ως προς το ελλειμματικό από τα αντιδρώντα, δηλαδή το B:

$$\text{Άρα } \alpha' = \frac{\frac{\lambda}{\kappa} \gamma}{\frac{\lambda}{\kappa} n} = \gamma/n \text{ και αφού } \gamma > x \text{ έπεται: } \alpha' > \alpha. \text{ Άρα } \alpha = \min.$$

Και ο καθηγητής, ως συνήγορος του διαβόλου, ρωτάει:

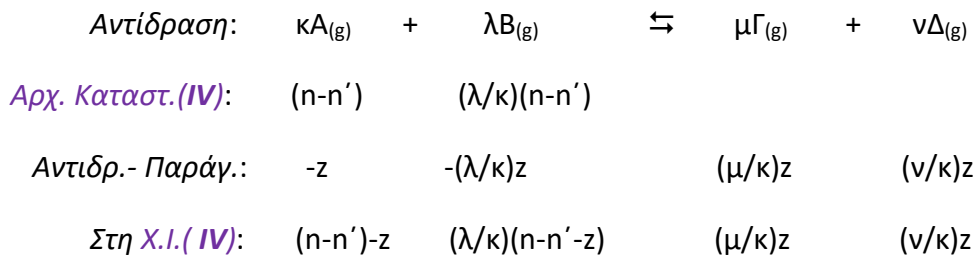
Για να ανατρέψουμε την **Αρχ. Καταστ.(I)** (αρχική στοιχειομετρική αναλογία), αφαιρούμε  $n'$  mol A στην **X.I (I)** και δημιουργείται **Αρχ. Καταστ.(III)**. Δεδομένου ότι με βάση την αρχή Le Chatellier, η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα αριστερά, εξακολουθείτε να πιστεύετε ότι, όταν τα δύο αντιδρώντα βρίσκονται σε στοιχειομετρική αναλογία η απόδοση  $\alpha$  είναι η ελάχιστη;

- **Μαθητής I.** Λόγω της αρχής του Le Chatellier, η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα αριστερά και θα καταλήξει σε μια νέα **X.I(III)**, με αποτέλεσμα να σχηματιστεί ένα μέρος των mol του  $n'$ , οπότε από τα συνολικά  $(n-n')$  mol A, θα έχουν τώρα αντιδράσει  $\omega$  mol A και προφανώς θα ισχύει  $\omega < x$ . Επομένως αντέδρασαν λιγότερα mol A, άρα για την απόδοση  $\alpha''$  θα ισχύει  $\alpha'' < \alpha$ , δηλαδή  $\alpha$  όχι  $\min$ .
- ❖ **Μαθητής II.** Λάθος! Αφού στην ίδια κατάσταση **X.I.(III)** θα καταλήγαμε και εάν είχαμε αφαιρέσει εξαρχής τα  $n'$  mol A, που σημαίνει ότι τα αντιδρώντα στην **Αρχ. Καταστ. (III)** δεν θα βρίσκονταν σε στοιχειομετρική αναλογία, θα πρέπει και πάλι, όπως δείξαμε πριν,  $\alpha' > \alpha$ , δηλαδή  $\alpha = \min$ .

- Μαθητής I. Προσπαθώ να κατανοήσω την ένστασή σου, αλλά προηγουμένως χαλάσαμε την ισορροπία, προσθέτοντας κάποια mol A, για να ανατρέψουμε την στοιχειομετρική αναλογία. Τώρα που αφαιρέσαμε κάποια mol A και μετατοπίστηκε η Χ.Ι. προς τα αριστερά, πως είναι δυνατόν να αυξήθηκε η απόδοση; Που έχω λάθος;
- ❖ Μαθητής II. Το λάθος που κάνεις είναι ότι μετά την ανατροπή της στοιχειομετρικής αναλογίας, που προέκυψε από την αφαίρεση  $n'$  mol A, τώρα το ελλειμματικό από τα αντιδρώντα, είναι το A και όχι το B. Επομένως η απόδοση πρέπει να εκφραστεί ως προς το A και όχι ως προς το B.

Δηλαδή:

Έστω ότι τα αντιδρώντα  $A_{(g)}$  και  $B_{(g)}$  βρίσκονται σε στοιχειομετρική αναλογία  $(n-n')$  με  $(\lambda/\kappa)(n-n')$  mol, αντίστοιχα, [ *Αρχ. Καταστ.(IV)* ]



Απόδοση:  $\alpha = z / (n-n')$

Όμως επειδή  $\kappa + \lambda = \mu + \nu$  και επιπλέον τα αντιδρώντα βρίσκονται σε στοιχειομετρική αναλογία, η απόδοση  $\alpha$  έχει ίδια τιμή με αυτήν που είχαμε βρει, δηλαδή:

$$\alpha = z / (n-n') = x/n. \quad (1)$$

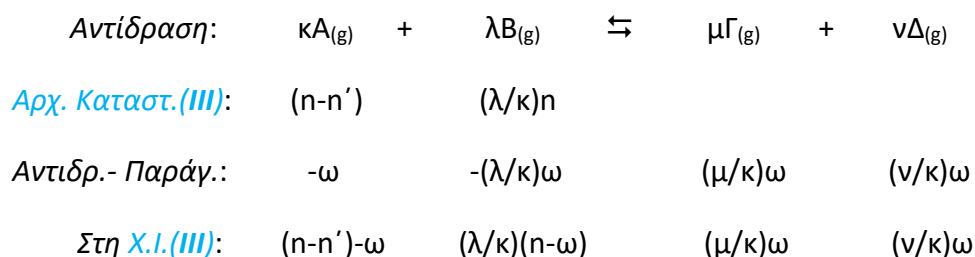
[Γιατί, προφανώς, δεν έχει σημασία το αν η στοιχειομετρική αναλογία εκφράζεται για τα αντιδρώντα, από  $n$  mol  $A_{(g)}$  με  $(\lambda/\kappa)n$  mol  $B_{(g)}$ , είτε από  $(n-n')$  mol  $A_{(g)}$  με

$(\lambda/\kappa)(n-n')$  mol  $B_{(g)}$ . Φτάνει μόνο που είναι σε στοιχειομετρική αναλογία.]

Ανατρέπουμε τώρα τη στοιχειομετρική αναλογία , [ *Αρχ. Καταστ.(IV)* ],

προσθέτοντας  $(\lambda/\kappa)n'$  mol B και δημιουργείται η προηγούμενη *Αρχ. Καταστ.(III)*.

Άρα η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά και επομένως  $\omega > z$  (2):



Η απόδοση πρέπει να υπολογιστεί ως προς το ελλειμματικό από τα αντιδρώντα, δηλαδή το A:  $\alpha'' = \omega / (n - n')$ .

Από την (1):  $\alpha = z / (n - n') = x / n$

και την (2):  $\omega > z$ ,

έπεται:  $\alpha'' > \alpha$ . Άρα  $\alpha = \min$ .

#### Αξίζει ακόμα να επισημάνουμε:

- ✓ Εάν  $k + \lambda \neq \mu + \nu$ , η τιμή της απόδοσης θα εξαρτάται από περισσότερους παράγοντες (επιπλέον  $n$  και  $V$ ), οπότε η διερεύνηση για ελάχιστη τιμή απόδοσης δεν έχει και πολύ νόημα. Πάντως για δεδομένες τιμές όλων των παραγόντων που καθορίζουν την «ελάχιστη» απόδοση, αυτή επιτυγχάνεται και πάλι, μόνο όταν τα αντιδρώντα A και B βρίσκονται σε στοιχειομετρική αναλογία, δηλαδή,  $n_B = (\lambda/k)n_A$ .
- ✓ Όταν η απόδοση μιας αντίδρασης  $kA_{(g)} + \lambda B_{(g)} \rightleftharpoons \mu \Gamma_{(g)} + \nu \Delta_{(g)}$  έχει τιμή που δεν είναι ελάχιστη, πάντοτε θα υπάρχουν **δύο** περιπτώσεις για να το πετύχουμε αυτό, δηλαδή θα προκύπτουν δύο λύσεις για το ζεύγος τιμών των mol των αντιδρώντων A και B. (Αυτό γίνεται εύκολα αντιληπτό μέσα από τους συλλογισμούς που αναπτύχθηκαν κατά τον διάλογο των δύο μαθητών).  
1<sup>η</sup> περίπτωση: Σε περίσσεια να είναι το B, δηλαδή  $n_B > (\lambda/k)n_A$  και  
2<sup>η</sup> περίπτωση: Σε περίσσεια να είναι το A, δηλαδή  $n_A > (k/\lambda)n_B$  ή  $n_B < (\lambda/k)n_A$ .

Πέτρος Βατούγιος