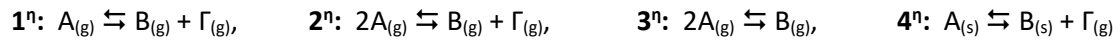


**Μεταβολή απόδοσης: Συσχετισμός ( $\Delta\eta$ ) και φυσική κατάσταση την καθορίζουν...**

Ορισμένη ποσότητα  $n_1$  mol ουσίας A αντιδρά σύμφωνα με την αντίδραση  $A \rightleftharpoons \dots$  σε δοχείο σταθερού όγκου και σε σταθερή θερμοκρασία. Όταν το σύστημα φθάσει σε χημική ισορροπία, προσθέτουμε και επιπλέον ποσότητα  $n_2$  mol ουσίας A, οπότε αυτό καταλήγει σε νέα ισορροπία. Για τις παρακάτω περιπτώσεις αντιδράσεων:

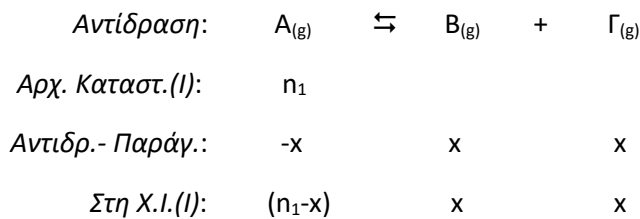


να κάνετε τις συγκρίσεις της απόδοσης μετατροπής των  $n_1$  mol ουσίας A κατά τη πρώτη ισορροπία, με την απόδοση μετατροπής των επιπλέον  $n_2$  mol ουσίας A κατά τη δεύτερη ισορροπία, καθώς και με τη συνολική απόδοση μετατροπής των  $(n_1+n_2)$  mol ουσίας A.

### Απάντηση

Η σύγκριση των αποδόσεων καθορίζεται από το ποια είναι η μορφή της αντίδρασης, δηλαδή, από τον συσχετισμό ( $\Delta\eta$ ) μεταξύ των αριστερών και δεξιών σωματιωμάτων της, καθώς και από τη φυσική τους κατάσταση.

#### 1η περίπτωση αντίδρασης:



$$\alpha_1 = x/n_1, \quad x = \alpha_1 n_1$$

Για το A αρχικά:  $c_1 = n_1/V$ ,  $K_c = \frac{\alpha_1^2}{1 - \alpha_1} c_1$

Στη Χ.Ι. προσθέτουμε  $n_2$  mol A.

Τότε λέμε ότι αυτό ισοδυναμεί με το να είχαμε για το A αρχικά  $c_2 = (n_1+n_2)/V$ ,

Άρα στην ισορροπία:  $K_c = \frac{\alpha_2^2}{1 - \alpha_2} c_2$  ( $K_c = \text{σταθ.}$ , αφού  $T = \text{σταθ.}$ ), όπου  $\alpha_2$  η συνολική απόδοση

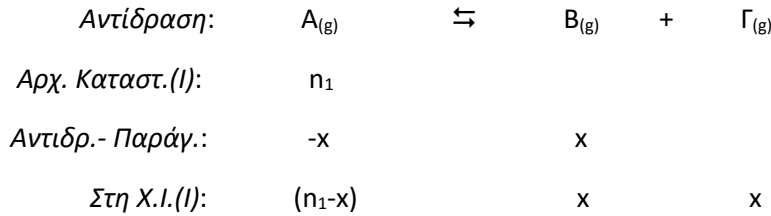
Τώρα θα δείξουμε ότι:  $c_2 > c_1 \Rightarrow \alpha_2 < \alpha_1$

Έστω  $\alpha_2 \geq \alpha_1 \Rightarrow -\alpha_2 \leq -\alpha_1 \Rightarrow 1 - \alpha_2 \leq 1 - \alpha_1$  και αφού  $0 < \alpha_1 < 1$ ,

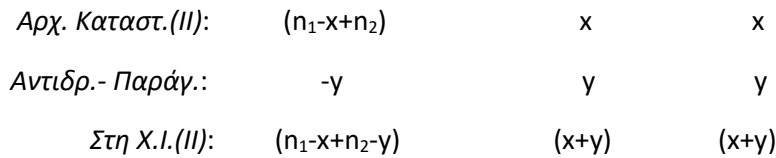
$$\frac{1}{1 - \alpha_2} \geq \frac{1}{1 - \alpha_1} \quad (1)$$

Ακόμη  $\alpha_2 \geq \alpha_1 \Rightarrow \alpha_2^2 \geq \alpha_1^2$  (2) Από (1),(2) έπεται  $\frac{\alpha_2^2}{1-\alpha_2} \geq \frac{\alpha_1^2}{1-\alpha_1}$ , οπότε  $\frac{K_c}{c_2} \geq \frac{K_c}{c_1} \Rightarrow c_2 \leq c_1$ , που είναι άτοπο. Άρα  $\alpha_2 < \alpha_1$

Ας το δούμε τώρα και σταδιακά:



Προσθέτουμε  $n_2$  mol  $A_{(g)}$ . Ποιο ποσοστό από αυτά θα καταφέρει να αντιδράσει;



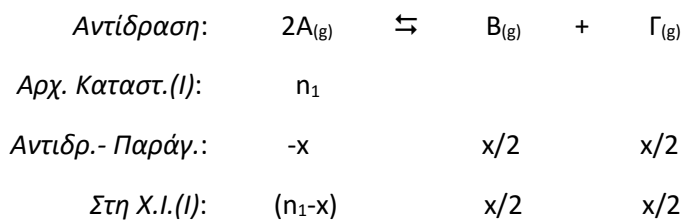
Εφόσον δείξαμε ότι ισχύει  $\alpha_2 < \alpha_1 \Rightarrow \frac{x+y}{n_1+n_2} < \frac{x}{n_1} \Rightarrow x n_1 + y n_1 < x n_2 + x n_1 \Rightarrow$

$y n_1 < x n_2 \Rightarrow (y/n_2) < (x/n_1)$ , που σημαίνει ότι:

**η απόδοση μετατροπής των επιπλέον  $n_2$  mol ουσίας  $A_{(g)}$  είναι μικρότερη, σε σχέση με την απόδοση μετατροπής των  $n_1$  mol ουσίας  $A_{(g)}$ .**

Η διαπίστωση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι η παραπάνω αντίδραση συνοδεύεται με αύξηση των mol του αέριου συστήματος προς τα δεξιά ( $\Delta n > 0$ ). Πράγματι, όταν χαλάμε την ισορροπία με προσθήκη mol  $A_{(g)}$ , με βάση την αρχή του Le Chatellier, σαφώς μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Ωστόσο όμως από τη στιγμή που χαλάσαμε την ισορροπία και μετά, γίνονται αμφίδρομα αντιδράσεις με ανισόμετρο συσχετισμό. Θέλουμε να πούμε δηλαδή, ότι τα αέρια σώματα που βρίσκονται στο δεξιό μέλος της αντίδρασης είναι περισσότερα και κατά συνέπεια το σώμα  $A_{(g)}$  θα «επιβάλλει» τη μείωσή του (ή την αύξησή τους), με μεγαλύτερη δυσκολία.

### 2η περίπτωση αντίδρασης:



$$\alpha_1 = x/n_1, \quad x = \alpha_1 n_1$$

$$c_1 = n_1/V, \quad K_c = \frac{a_1^2}{4(1-a_1)^2}$$

Στη Χ.Ι. προσθέτουμε  $n_2$  mol A.

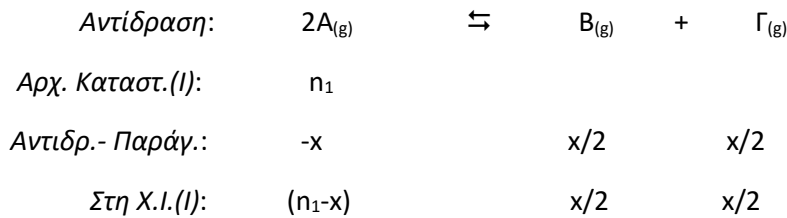
Τότε λέμε ότι αυτό ισοδυναμεί με το να είχαμε για το A αρχικά  $c_2 = (n_1 + n_2)/V$ ,

Άρα στην ισορροπία:  $K_c = \frac{a_2^2}{4(1-a_2)^2}$  ( $K_c = \text{σταθ.}$ , αφού  $T = \text{σταθ.}$ ), όπου  $a_2$  η συνολική απόδοση.

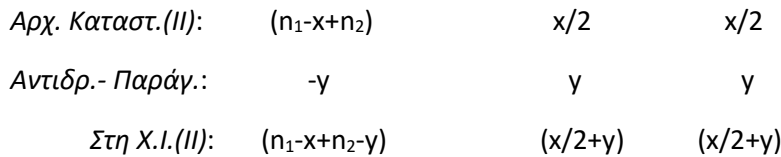
Παρατηρούμε ότι η απόδοση  $\alpha$  είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση  $c$

Άρα  $\alpha_2 = \alpha_1$

Ας το δούμε τώρα και σταδιακά:



Προσθέτουμε  $n_2$  mol  $A_{(g)}$ . Ποιο ποσοστό από αυτά θα καταφέρει να αντιδράσει;

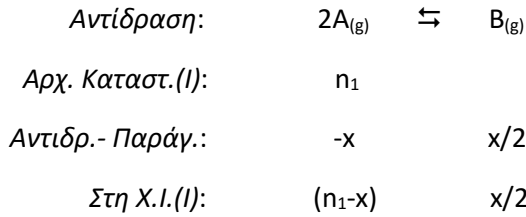


$$\text{Εφόσον δείξαμε ότι ισχύει } \alpha_2 = \alpha_1 \Rightarrow \frac{x+y}{n_1+n_2} = \frac{x}{n_1} \Rightarrow x n_1 + y n_1 = x n_1 + x n_2 \Rightarrow$$

$$y n_1 = x n_2 \Rightarrow \frac{y}{n_2} = \frac{x}{n_1}, \text{ που σημαίνει ότι:}$$

**η απόδοση μετατροπής των επιπλέον  $n_2$  mol ουσίας  $A_{(g)}$  είναι ίση με την απόδοση μετατροπής των  $n_1$  mol ουσίας  $A_{(g)}$ .**

Η διαπίστωση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι η παραπάνω αντίδραση δεν συνοδεύεται με μεταβολή των mol τού αέριου συστήματος ( $\Delta n = 0$ ). Πράγματι, όταν χαλάμε την ισορροπία με προσθήκη mol  $A_{(g)}$ , με βάση την αρχή του Le Chatellier, σαφώς μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Ωστόσο όμως από τη στιγμή που χαλάσαμε την ισορροπία και μετά, γίνονται αμφίδρομα αντιδράσεις με ισόμετρο συσχετισμό. Κατά συνέπεια το σώμα  $A_{(g)}$  θα «επιβάλλει» τη μείωσή του (ή την αύξησή των  $B_{(g)}$  και  $\Gamma_{(g)}$ ), με την ίδια δυσκολία.

**3η περίπτωση αντίδρασης:**

$$\alpha_1 = x/n_1, \quad x = \alpha_1 n_1$$

$$c_1 = n_1/V, \quad K_c = \frac{a_1}{2c_1(1-a_1)^2}$$

Στη Χ.Ι. προσθέτουμε  $n_2$  mol A.

Τότε λέμε ότι αυτό ισοδυναμεί με το να είχαμε για το A αρχικά  $c_2 = (n_1+n_2)/V$ ,

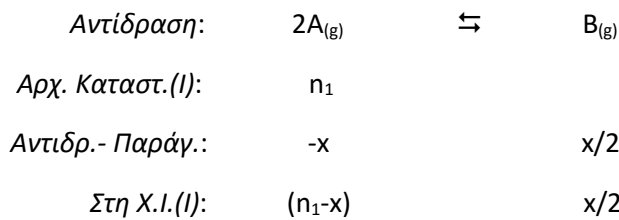
Άρα στην ισορροπία:  $K_c = \frac{a_2}{2c_2(1-a_2)^2}$  ( $K_c = \text{σταθ.}$ , αφού  $T = \text{σταθ.}$ ), όπου  $a_2$  η συνολική απόδοση.

Τώρα θα δείξουμε ότι:  $c_2 > c_1 \Rightarrow \alpha_2 > \alpha_1$

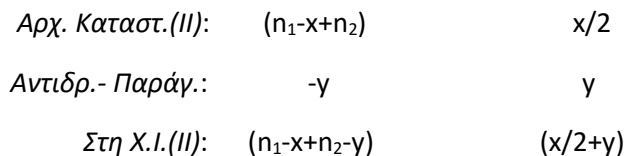
Έστω  $\alpha_2 \leq \alpha_1 \Rightarrow \frac{a_2}{2(1-a_2)^2} \leq \frac{a_1}{2(1-a_1)^2}$ , οπότε  $K_c c_2 \leq K_c c_1 \Rightarrow c_2 \leq c_1$ , που είναι άτοπο.

Άρα  $\alpha_2 > \alpha_1$

Ας το δούμε τώρα και σταδιακά:



Προσθέτουμε  $n_2$  mol  $A_{(g)}$ . Ποιο ποσοστό από αυτά θα καταφέρει να αντιδράσει;



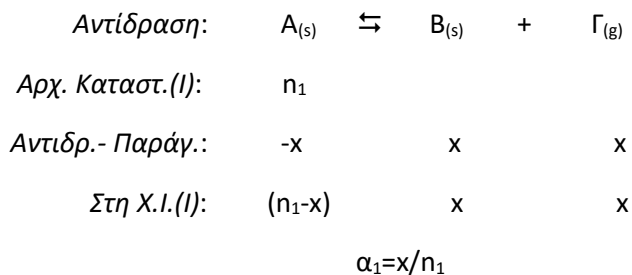
Εφόσον δείξαμε ότι ισχύει  $\alpha_2 > \alpha_1 \Rightarrow \frac{x+y}{n_1+n_2} > \frac{x}{n_1} \Rightarrow x n_1 + y n_1 > x n_1 + x n_2 \Rightarrow$

$y n_1 > x n_2 \Rightarrow (y/n_2) > (x/n_1)$ , που σημαίνει ότι:

η απόδοση μετατροπής των επιπλέον  $n_2$  mol ουσίας  $A_{(g)}$  είναι **μεγαλύτερη**, σε σχέση με την απόδοση μετατροπής των  $n_1$  mol ουσίας  $A_{(g)}$ .

Η διαπίστωση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι η παραπάνω αντίδραση συνοδεύεται με **μείωση των mol τού αέριου συστήματος προς τα δεξιά ( $\Delta n < 0$ )**. Πράγματι, όταν χαλάμε την ισορροπία με προσθήκη mol  $A_{(g)}$ , με βάση την αρχή του Le Chatellier, σαφώς μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Ωστόσο όμως από τη στιγμή που χαλάσαμε την ισορροπία και μετά, γίνονται **αμφίδρομα** αντιδράσεις με **ανισόμετρο συσχετισμό**. Θέλουμε να πούμε δηλαδή, ότι τα αέρια σώματα που βρίσκονται στο **δεξιό** μέλος της αντίδρασης είναι **λιγότερα** και κατά συνέπεια το σώμα  $A_{(g)}$  θα «επιβάλλει» τη μείωσή του (ή την αύξησή τους), **με μικρότερη δυσκολία**.

#### 4η περίπτωση αντίδρασης:



$$[\Gamma_{(g)}] = c_1 = x/V, \quad K_c = c_1$$

Στη Χ.Ι. προσθέτουμε  $n_2$  mol  $A_{(s)}$  (χωρίς μεταβολή της επιφάνειας επαφής του στερεού).

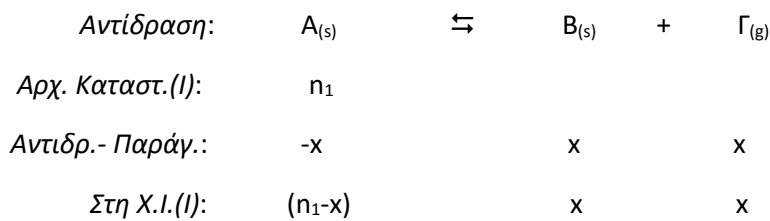
Τότε στην ισορροπία:

$$[\Gamma_{(g)}] = c_2 = c_1 = x/V, \quad (K_c = \text{σταθ.}, \text{ αφού } T = \text{σταθ.}), \quad \text{οπότε } c_2 = c_1 = x/V$$

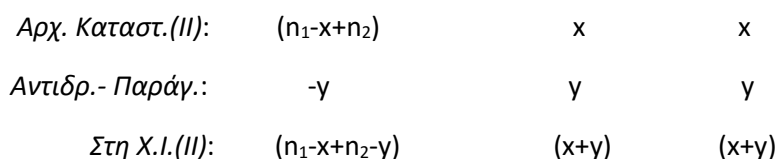
Συνεπώς για την συνολική απόδοση  $\alpha_2$  έχουμε:  $\alpha_2 = x/(n_1+n_2) < x/n_1 = \alpha_1$

Άρα  **$\alpha_2 < \alpha_1$**

Ας το δούμε τώρα και σταδιακά:



Προσθέτουμε  $n_2$  mol A. Ποιο ποσοστό από αυτά θα καταφέρει να αντιδράσει;



Εφόσον δείξαμε ότι  $[Γ_{(g)}]=x/V$ , τότε  $γ=0$ .

Επομένως η **ισορροπία δεν χαλάει** και αυτό οφείλεται στη παντελή απουσία αερίου σώματος στο αριστερό μέλος της αντίδρασης. Διαπιστώνουμε δηλαδή ότι τα στερεά, είναι κλεισμένα στον εαυτών-όγκο τους (σταθερή η συγκέντρωσή τους) και για αυτό είναι απρόθυμα στο να αντιδράσουν, σε αντίθεση με τα αέρια (εδώ το  $Γ_{(g)}$ ) που είναι αεικίνητα με ελευθερία κίνησης προς οποιοδήποτε σημείο του όγκου του δοχείου, εντός του οποίου τα περιορίσαμε. Με άλλα λόγια για να γίνουν αντιδράσεις, χρειάζεται κίνηση και σφοδρές συγκρούσεις μεταξύ των μορίων, όχι «νωχελικά» μόρια.

Συνεπώς «λογιστικό» επακόλουθο είναι η μείωση της συνολικής απόδοσης,  $α_2 < α_1$ ,

### **Λίγες ακόμα επισημάνσεις:**

**1. Η ιοντική ισορροπία:**  $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$  προσομοιάζει στη 1<sup>η</sup> περίπτωση, εφόσον  $K_c[H_2O]=K_c \cdot 55,5=K_a$  και ο συσχετισμός για τα διαλυμένα στο νερό σώματα γέρνει προς το δεξιό μέλος της αντίδρασης. Έτσι εξηγείται η **ελλάτωση του βαθμού ιοντισμού**, εάν προσθέσουμε mol οξέος HA στην ιοντική ισορροπία, προκαλώντας συνολικά **συμπύκνωση**.

Έτσι εξηγείται και ο **νόμος αραιώσεως του Ostwald...**, αρκεί να αντιστοιχήσουμε τα διαλυμένα στο νερό σώματα, με τα αέρια σώματα και τον όγκο του νερού (πρακτικά όγκο διαλύματος), με τον όγκο του δοχείου. Στην ιοντική ισορροπία απλώς, αντι να κινούνται μόρια αερίων μέσα στον όγκο του δοχείου, «αλητεύουν» ιόντα και μόρια μέσα στον όγκο του νερού.

**2.** Σε όλες τις περιπτώσεις διαταραχής της ισορροπίας, λόγω **προσθήκης** ποσότητας ουσίας, εκτός της 4<sup>ης</sup>, το χημικό σύστημα, με βάση την αρχή του Le Chatellier, θα **εξαφανίσει μέρος** της ποσότητας αυτής. Στη 4<sup>η</sup> **δεν μειώθηκε** καθόλου η προστιθέμενη ουσία  $A_{(g)}$ , επειδή είναι **στερεή**, με αποτέλεσμα να μειωθεί -«λογιστικά»- η απόδοση της αντίδρασης.

**3. Η ετερογενής ιοντική ισορροπία**  $AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$  προσομοιάζει στη 4<sup>η</sup> περίπτωση, εφόσον, εάν προσθέσουμε στην ισορροπία mol  $AgCl_{(s)}$ , αυτή **δεν χαλάει** και αυτό οφείλεται στη παντελή **απουσία διαλυμένου στο νερό σώματος** στο αριστερό μέλος της αντίδρασης.

**4.** Κατά κανόνα, πάλι με βάση την αρχή του Le Chatellier, εάν **αφαιρέσουμε** ποσότητα από κάποιο σώμα, το χημικό σύστημα θα **επαναφέρει μέρος** της ποσότητας αυτής. Όμως στη 4<sup>η</sup> περίπτωση, εάν **αφαιρέσουμε** ποσότητα  $A_{(s)}$ , θα έχουμε **μηδενική επαναφορά** της, καθώς η ισορροπία δεν θα χαλάσει, με αποτέλεσμα να αυξηθεί -«λογιστικά»- η απόδοση της αντίδρασης. Αντίθετα τώρα, εάν **αφαιρέσουμε** ποσότητα  $Γ_{(g)}$  στην ισορροπία, θα την **επαναφέρει ολόκληρη** (αρκεί βέβαια να υπάρχει επάρκεια ( $A_{(s)}...$ )).