Ελάχιστη απόδοση χημικής αντίδρασης

Έστω η αμφίδρομη αντίδρασης της μορφής: $κA_{(g)} + λB_{(g)} \leftrightarrows μΓ_{(g)} + νΔ_{(g)}$ που διεξάγεται σε σταθερή θερμοκρασία, σε σταθερό όγκο V , τα αντιδρώντα $A_{(g)}$ και $B_{(g)}$ βρίσκονται σε στοιχειομετρική αναλογία, $n_A=n$ και $n_B=(λ/κ)\cdot n$ και επιπλέον κ+λ=μ+ν. Γιατί η απόδοση α 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:	$κA_{(g)}$	+	$λB_{(g)}$	$\leftrightarrows$	$μΓ_{(g)}$	+	$νΔ_{(g)}$
Αρχ. Καταστ.(I):	*n*		(λ/κ)·*n*				
Αντιδρ.- Παράγ.:	-*x*		- (λ/κ)·*x*		(μ/κ)·*x*		(ν/κ)·*x*
Στη Χ.Ι.(Ι):	(*n* - *x*)		(λ/κ)·(*n* - *x*)		(μ/κ)·*x*		(ν/κ)·*x*

Έστω c_0=n/V, Απόδοση: *α*=x/*n*, x=*αn*, *οπότε:*

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

Επειδή *κ+λ=μ+ν* τότε $K_c=\frac{\alpha^{(\mu+\nu)}}{(1-\alpha)^{(\kappa+\lambda)}}\left(\frac{\mu}{\kappa}\right)^{\mu}\left(\frac{\nu}{\kappa}\right)^{\nu}\left(\frac{\kappa}{\lambda}\right)^{\lambda}$ 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.

<u>*Σημείωση:*</u>

- ✓ *Στη περίπτωση της εστεροποίησης, έχουμε ομογενή Χ.Ι. με κ=λ=μ=ν=1 και επιπλέον ΔΗ≅ 0, οπότε K_c=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 α=2/3, δηλαδή α=66,7%*

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

Αν στη Χ.Ι. (**Ι**) προσθέσουμε n΄mol A, λόγω της αρχής του Le Chatellier, η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά και θα καταλήξει σε μια νέα Χ.Ι. (**ΙΙ**), με αποτέλεσμα να αντιδράσει επιπλέον και ένα μέρος του n΄mol A, οπότε από τα συνολικά (n+n΄) mol A θα αντιδράσουν y mol A και προφανώς θα ισχύει y>x.

Στην ίδια κατάσταση Χ.Ι.(**ΙΙ**) θα καταλήγαμε και εάν είχαμε προσθέσει εξαρχής τα n΄ mol A, που σημαίνει ότι τα αντιδρώντα στην *Αρχ. Καταστ.(**ΙΙ**)* δεν θα βρίσκονταν σε στοιχειομετρική αναλογία, αφού τότε το Α θα βρίσκονταν σε στοιχειομετρική περίσσεια. Δηλαδή:

Αντίδραση:	$κA_{(g)}$	+	$λB_{(g)}$	⇆	$μΓ_{(g)}$	+	$νΔ_{(g)}$
*Αρχ. Καταστ.(**ΙΙ**)*:	(n+n΄)		(λ/κ)·n				
Αντιδρ.- Παράγ.:	-y		-(λ/κ)·y		(μ/κ)·y		(ν/κ)·y
*Στη Χ.Ι.(**ΙΙ**)*:	(n+n΄)-y		(λ/κ)(n-y)		(μ/κ)·y		(ν/κ)·y

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

Άρα α΄ = $\frac{\frac{λ}{κ}y}{\frac{λ}{κ}n}$ = y/n και αφού y>x έπεται: α΄ > α. Άρα *α=min*.

Και ο καθηγητής, ως συνήγορος του διαβόλου, ρωτάει:

*Για να ανατρέψουμε την Αρχ. Καταστ.(**Ι**) (αρχική στοιχειομετρική αναλογία), αφαιρούμε n΄ mol A στην Χ.Ι (**Ι**) και δημιουργείται Αρχ. Καταστ.(**ΙΙΙ**). 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 α είναι η ελάχιστη;*

- *Μαθητής Ι*. Λόγω της αρχής του Le Chatellier, η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα αριστερά και θα καταλήξει σε μια νέα *Χ.Ι(**ΙΙΙ**)*, με αποτέλεσμα να σχηματιστεί ένα μέρος των mol του n΄, οπότε από τα συνολικά (n-n΄) mol A, θα έχουν τώρα αντιδράσει ω mol A και προφανώς θα ισχύει ω<x. Επομένως αντέδρασαν λιγότερα mol A, άρα για την απόδοση α΄΄ θα ισχύει α΄΄< α, δηλαδή *α όχι min*.
- *Μαθητής ΙΙ*. Λάθος! Αφού στην ίδια κατάσταση *Χ.Ι.(**ΙΙΙ**)* θα καταλήγαμε και εάν είχαμε αφαιρέσει εξαρχής τα n΄ mol A, που σημαίνει ότι τα αντιδρώντα στην *Αρχ. Καταστ. (**ΙΙΙ**)* δεν θα βρίσκονταν σε στοιχειομετρική αναλογία, θα πρέπει και πάλι, όπως δείξαμε πριν, α΄΄> α, δηλαδή *α=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 (λ/κ)(n-n΄)mol, αντίστοιχα, [*Αρχ. Καταστ.(**IV**)*]

Αντίδραση:	$κA_{(g)}$	+	$λB_{(g)}$	$\leftrightarrows$	$μΓ_{(g)}$	+	$νΔ_{(g)}$
*Αρχ. Καταστ.(**IV**)*:	(n-n΄)		(λ/κ)(n-n΄)				
Αντιδρ.- Παράγ.:	-z		-(λ/κ)z		(μ/κ)z		(ν/κ)z
*Στη Χ.Ι.(**IV**)*:	(n-n΄)-z		(λ/κ)(n-n΄-z)		(μ/κ)z		(ν/κ)z

Απόδοση: α=z/(n-n΄)

Όμως επειδή κ+λ=μ+ν και επιπλέον τα αντιδρώντα βρίσκονται σε στοιχειομετρική αναλογία, η απόδοση *α* έχει ίδια τιμή με αυτήν που είχαμε βρει, δηλαδή:

α=z/(n-n΄)=x/n. (1)

[Γιατί, προφανώς, *δεν έχει σημασία το αν η στοιχειομετρική αναλογία εκφράζεται για τα αντιδρώντα, από n mol $A_{(g)}$ με (λ/κ)n mol $B_{(g)}$, είτε από (n-n΄) mol $A_{(g)}$ με*

(λ/κ) (n-n΄)mol $B_{(g)}$. Φτάνει μόνο που είναι σε στοιχειομετρική αναλογία.]

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

προσθέτοντας *(λ/κ)n΄*mol B και δημιουργείται η προηγούμενη *Αρχ. Καταστ.(**III**)*.

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

Αντίδραση:	$κA_{(g)}$	+	$λB_{(g)}$	$\leftrightarrows$	$μΓ_{(g)}$	+	$νΔ_{(g)}$
*Αρχ. Καταστ.(**III**)*:	(n-n΄)		(λ/κ)n				
Αντιδρ.- Παράγ.:	-ω		-(λ/κ)ω		(μ/κ)ω		(ν/κ)ω
*Στη Χ.Ι.(**III**)*:	(n-n΄)-ω		(λ/κ)(n-ω)		(μ/κ)ω		(ν/κ)ω

Η απόδοση πρέπει να υπολογιστεί ως προς το ελλειμματικό από τα αντιδρώντα, δηλαδή το Α: $α'' = ω/(n-n')$.

Από την (1): $α=z/(n-n')=x/n$

και την (2): $ω>z$,

έπεται: $\underline{α''> α}$. Άρα $α=min$.

Αξίζει ακόμα να επισημάνουμε:

- ✓ Εάν $κ+λ\neq μ+ν$, 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 Α και Β βρίσκονται σε στοιχειομετρική αναλογία, δηλαδή, $n_B=(λ/κ)n_A$.
- ✓ Όταν η απόδοση μιας αντίδρασης $κA_{(g)} + λB_{(g)} \rightleftarrows μΓ_{(g)} + νΔ_{(g)}$ έχει τιμή που δεν είναι ελάχιστη, πάντοτε θα υπάρχουν <u>δύο</u> περιπτώσεις για να το πετύχουμε αυτό, δηλαδή θα προκύπτουν δύο λύσεις για το ζεύγος τιμών των mol των αντιδρώντων Α και Β. (Αυτό γίνεται εύκολα αντιληπτό μέσα από τους συλλογισμούς που αναπτύχθηκαν κατά τον διάλογο των δύο μαθητών).
  1η περίπτωση: Σε περίσσεια να είναι το Β, δηλαδή $n_B>(λ/κ)n_A$ και
  2η περίπτωση: Σε περίσσεια να είναι το Α, δηλαδή $n_A>(κ/λ)n_B$ ή $n_B<(λ/κ)n_A$.

Πέτρος Βατούγιος