Σε δοχείο σταθερού όγκου διαβιβάζεται αέριο μίγμα των σωμάτων $R_1, R_2, \ldots, R_\nu$, που αντιδρούν σύμφωνα με την αμφίδρομη αντίδραση:

$$r_1 R_1(g) + r_2 R_2(g) + \ldots + r_\nu R_\nu(g) \rightleftarrows p_1 P_1(g) + p_2 P_2(g) + \ldots + p_\mu P_\mu(g)$$

Οι αρχικές συγκεντρώσεις των $R_1, R_2, \ldots, R_\nu$ είναι $c_1, c_2, \ldots, c_\nu$ αντίστοιχα.
Να υπολογίσετε το όριο στο οποίο τείνει ο συντελεστής απόδοσης a στις παρακάτω περιπτώσεις.

i. Επιλέγουμε ένα εκ των αντιδρώντων και αφαιρούμε συνεχώς μέρος της ποσότητάς του έτσι ώστε η ποσότητά του στην ισορροπία να τείνει στο μηδέν.

ii. Επιλέγουμε ένα εκ των αντιδρώντων και προσθέτουμε συνεχώς νέες ποσότητές του έτσι ώστε η ποσότητά του στην ισορροπία να τείνει στο άπειρο.

Δίνεται ότι η θερμοκρασία παραμένει σταθερή, τα $r_1, r_2, \ldots, r_\nu, p_1, p_2, \ldots, p_\mu$ θετικοί ακέραιοι αριθμοί και όλα τα σώματα είναι αέρια.

Λύση:

$$\begin{array}{ccccccc}
r_1 R_1(g) + & r_2 R_2(g) + \ldots + & r_\nu R_\nu(g) & \rightleftarrows & p_1 P_1(g) + & p_2 P_2(g) + \ldots + & p_\mu P_\mu(g) \\
c_1 & c_2 & c_\nu & & - & - & - \\
-r_1 x & -r_2 x & -r_\nu x & & p_1 x & p_2 x & p_\mu x \\
c_1 - r_1 x & c_2 - r_2 x & c_\nu - r_\nu x & & p_1 x & p_2 x & p_\mu x
\end{array}$$

Θέτουμε $S_p = p_1 + p_2 + \ldots + p_\nu$

i. Χωρίς έκπτωση της γενικότητας έστω ότι το αντιδρών που επιλέγουμε είναι το R_1. Με συνεχή ελάττωση της ποσότητάς του από κάποια στιγμή και μετά θα είναι το μοναδικό σώμα που θα μπορεί θεωρητικώς να αντιδράσει πλήρως άρα ο συντελεστής απόδοσης θα υπολογίζεται μέσω αυτού.

$$a = \frac{r_1 x}{c_1}$$

$$x = \frac{a c_1}{r_1}$$

$$K_c = \frac{(p_1 x)^{p_1} \cdot (p_2 x)^{p_2} \cdot \ldots \cdot (p_\mu x)^{p_\mu}}{(c_1 - r_1 x)^{r_1} \cdot (c_2 - r_2 x)^{r_2} \cdot \ldots \cdot (c_\nu - r_\nu x)^{r_\nu}} =$$

$$= \frac{x^{S_p} \cdot p_1^{p_1} \cdot p_2^{p_2} \cdot \ldots \cdot p_\mu^{p_\mu}}{\left(c_1 - r_1 \frac{a c_1}{r_1}\right)^{r_1} \cdot \left(c_2 - r_2 \frac{a c_1}{r_1}\right)^{r_2} \cdot \ldots \cdot \left(c_\nu - r_\nu \frac{a c_1}{r_1}\right)^{r_\nu}} =$$

$$= \frac{a^{S_p} \cdot c_1^{S_p} \cdot p_1^{p_1} \cdot p_2^{p_2} \cdot \ldots \cdot p_\mu^{p_\mu}}{r_1^{S_p} \cdot c_1^{r_1} (1 - a)^{r_1} \cdot \left(c_2 - r_2 \frac{a c_1}{r_1}\right)^{r_2} \cdot \ldots \cdot \left(c_\nu - r_\nu \frac{a c_1}{r_1}\right)^{r_\nu}} =$$

$$= \frac{a^{S_p} \cdot c_1^{S_p - r_1} \cdot p_1^{p_1} \cdot p_2^{p_2} \cdot \ldots \cdot p_\mu^{p_\mu}}{r_1^{S_p} (1 - a)^{r_1} \cdot \left(c_2 - r_2 \frac{a c_1}{r_1}\right)^{r_2} \cdot \ldots \cdot \left(c_\nu - r_\nu \frac{a c_1}{r_1}\right)^{r_\nu}}$$

$$\lim_{c_1\to 0}\frac{a^{S_p}\cdot c_1^{S_p-r_1}\cdot p_1^{p_1}\cdot p_2^{p_2}\cdot\ldots\cdot p_\mu^{p_\mu}}{r_1^{S_p}(1-a)^{r_1}\cdot\left(c_2-r_2\frac{ac_1}{r_1}\right)^{r_2}\cdot\ldots\cdot\left(c_\nu-r_\nu\frac{ac_1}{r_1}\right)^{r_\nu}}=K_c$$

$$\lim_{c_1\to 0}\frac{a^{S_p}\cdot c_1^{S_p-r_1}\cdot p_1^{p_1}\cdot p_2^{p_2}\cdot\ldots\cdot p_\mu^{p_\mu}}{r_1^{S_p}(1-a)^{r_1}\cdot c_2^{r_2}\cdot\ldots\cdot c_\nu^{r_\nu}}=K_c$$

$$\lim_{c_1\to 0}\frac{a^{S_p}}{(1-a)^{r_1}}\cdot c_1^{S_p-r_1}=\frac{r_1^{S_p}\cdot c_2^{r_2}\cdot\ldots\cdot c_\nu^{r_\nu}}{p_1^{p_1}\cdot p_2^{p_2}\cdot\ldots\cdot p_\mu^{p_\mu}}\cdot K_c=\text{σταθ.}$$

Διακρίνουμε τρεις περιπτώσεις:

a. $S_p > r_1$

$$\lim_{c_1\to 0} c_1^{S_p-r_1}=0 \quad \text{άρα}$$

$$\lim_{c_1\to 0}\frac{a^{S_p}}{(1-a)^{r_1}}=+\infty \quad \text{άρα}$$

$$\lim_{c_1\to 0} a=1$$

b. $S_p = r_1$

$$\lim_{c_1\to 0} c_1^{S_p-r_1}=1 \quad \text{άρα}$$

$$\lim_{c_1\to 0}\frac{a^{S_p}}{(1-a)^{r_1}}=\frac{r_1^{S_p}\cdot c_2^{r_2}\cdot\ldots\cdot c_\nu^{r_\nu}}{p_1^{p_1}\cdot p_2^{p_2}\cdot\ldots\cdot p_\mu^{p_\mu}}\cdot K_c$$

$$\lim_{c_1\to 0}\left(\frac{a}{1-a}\right)^{r_1}=\frac{r_1^{r_1}\cdot c_2^{r_2}\cdot\ldots\cdot c_\nu^{r_\nu}}{p_1^{p_1}\cdot p_2^{p_2}\cdot\ldots\cdot p_\mu^{p_\mu}}\cdot K_c$$

$$\lim_{c_1\to 0}\frac{a}{1-a}=r_1\left(\frac{c_2^{r_2}\cdot\ldots\cdot c_\nu^{r_\nu}}{p_1^{p_1}\cdot p_2^{p_2}\cdot\ldots\cdot p_\mu^{p_\mu}}\cdot K_c\right)^{\frac{1}{r_1}}$$

$$\lim_{c_1\to 0} a=\frac{r_1\left(\frac{c_2^{r_2}\cdot\ldots\cdot c_\nu^{r_\nu}}{p_1^{p_1}\cdot p_2^{p_2}\cdot\ldots\cdot p_\mu^{p_\mu}}\cdot K_c\right)^{\frac{1}{r_1}}}{1+r_1\left(\frac{c_2^{r_2}\cdot\ldots\cdot c_\nu^{r_\nu}}{p_1^{p_1}\cdot p_2^{p_2}\cdot\ldots\cdot p_\mu^{p_\mu}}\cdot K_c\right)^{\frac{1}{r_1}}}$$

$$\lim_{c_1\to 0} a=\frac{1}{1+\frac{1}{r_1}\left(\frac{c_2^{r_2}\cdot\ldots\cdot c_\nu^{r_\nu}}{p_1^{p_1}\cdot p_2^{p_2}\cdot\ldots\cdot p_\mu^{p_\mu}}\cdot K_c\right)^{-\frac{1}{r_1}}}$$

$$\lim_{c_1\to 0} a=\frac{1}{1+\frac{1}{r_1}\left(\frac{p_1^{p_1}\cdot p_2^{p_2}\cdot\ldots\cdot p_\mu^{p_\mu}}{c_2^{r_2}\cdot\ldots\cdot c_\nu^{r_\nu}}\cdot\frac{1}{K_c}\right)^{\frac{1}{r_1}}}$$

c. $\mathrm{S}_p < r_1$

$$\lim_{c_1 \to 0} c_1^{\mathrm{S}_p - r_1} = +\infty \quad \text{άρα}$$

$$\lim_{c_1 \to 0} \frac{a^{\mathrm{S}_p}}{(1-a)^{r_1}} = 0 \quad \text{άρα}$$

$$\lim_{c_1 \to 0} a = 0$$

Γενικά για την περίπτωση αφαίρεσης ποσότητας ενός αντιδρώντος μπορούμε να πούμε ότι αν είναι αρχικά σε περίσσεια ο συντελεστής απόδοσης μειώνεται μέχρι η ποσότητά του να μπορεί θεωρητικά να αντιδράσει πλήρως και στη συνέχεια ανάλογα με την περίπτωση γνωρίζουμε το όριο στο οποίο θα καταλήξει αλλά η πορεία εξαρτάται και από τους άλλους παράγοντες π.χ. μπορεί το όριο να είναι μηδέν αλλά ενδιάμεσα να έχουμε αύξηση της απόδοσης.

ii. Χωρίς έκπτωση της γενικότητας έστω ότι το αντιδρών που επιλέγουμε είναι το R_2. Με συνεχή αύξηση της ποσότητάς του από κάποια στιγμή και μετά θα είναι σε περίσσεια και έστω ότι το σώμα που θα μπορεί θεωρητικώς να αντιδράσει πλήρως είναι το R_1 άρα ο συντελεστής απόδοσης θα υπολογίζεται μέσω αυτού.

$$a = \frac{r_1 x}{c_1}$$

$$x = \frac{a c_1}{r_1}$$

$$K_c = \frac{(p_1 x)^{p_1} \cdot (p_2 x)^{p_2} \cdot \ldots \cdot (p_\mu x)^{p_\mu}}{(c_1 - r_1 x)^{r_1} \cdot (c_2 - r_2 x)^{r_2} \cdot \ldots \cdot (c_\nu - r_\nu x)^{r_\nu}} =$$

$$= \frac{x^{\mathrm{S}_p} \cdot p_1^{\,p_1} \cdot p_2^{\,p_2} \cdot \ldots \cdot p_\mu^{\,p_\mu}}{\left(c_1 - r_1 \frac{a c_1}{r_1}\right)^{r_1} \cdot \left(c_2 - r_2 \frac{a c_1}{r_1}\right)^{r_2} \cdot \ldots \cdot \left(c_\nu - r_\nu \frac{a c_1}{r_1}\right)^{r_\nu}} =$$

$$= \frac{a^{\mathrm{S}_p} \cdot c_1^{\mathrm{S}_p} \cdot p_1^{\,p_1} \cdot p_2^{\,p_2} \cdot \ldots \cdot p_\mu^{\,p_\mu}}{r_1^{\mathrm{S}_p} \cdot c_1^{r_1} (1-a)^{r_1} \cdot \left(c_2 - r_2 \frac{a c_1}{r_1}\right)^{r_2} \cdot \ldots \cdot \left(c_\nu - r_\nu \frac{a c_1}{r_1}\right)^{r_\nu}} =$$

$$= \frac{a^{\mathrm{S}_p} \cdot c_1^{\mathrm{S}_p - r_1} \cdot p_1^{\,p_1} \cdot p_2^{\,p_2} \cdot \ldots \cdot p_\mu^{\,p_\mu}}{r_1^{\mathrm{S}_p} (1-a)^{r_1} \cdot \left(c_2 - r_2 \frac{a c_1}{r_1}\right)^{r_2} \cdot \ldots \cdot \left(c_\nu - r_\nu \frac{a c_1}{r_1}\right)^{r_\nu}}$$

$$\lim_{c_2 \to +\infty} \frac{a^{\mathrm{S}_p} \cdot c_1^{\mathrm{S}_p - r_1} \cdot p_1^{\,p_1} \cdot p_2^{\,p_2} \cdot \ldots \cdot p_\mu^{\,p_\mu}}{r_1^{\mathrm{S}_p} (1-a)^{r_1} \cdot \left(c_2 - r_2 \frac{a c_1}{r_1}\right)^{r_2} \cdot \ldots \cdot \left(c_\nu - r_\nu \frac{a c_1}{r_1}\right)^{r_\nu}} = K_c$$

$$\lim_{c_2 \to +\infty} \frac{a^{\mathrm{S}_p} \cdot c_1^{\mathrm{S}_p - r_1} \cdot p_1^{\,p_1} \cdot p_2^{\,p_2} \cdot \ldots \cdot p_\mu^{\,p_\mu}}{r_1^{\mathrm{S}_p} (1-a)^{r_1} \cdot c_2^{r_2} \cdot \left(c_3 - r_3 \frac{a c_1}{r_1}\right)^{r_3} \cdot \ldots \cdot \left(c_\nu - r_\nu \frac{a c_1}{r_1}\right)^{r_\nu}} = K_c$$

Ισχύει όμως $\lim\limits_{c_2 \to +\infty} c_2^{r_2} = +\infty$ άρα

$\lim\limits_{c_2 \to +\infty} (1 - a) = 0$ άρα

$\lim\limits_{c_2 \to +\infty} a = 1$

Γενικά για την περίπτωση προσθήκης ποσότητας ενός αντιδρώντος μπορούμε να πούμε ότι αν αρχικά δεν είναι σε περίσσεια ο συντελεστής απόδοσης μπορεί να αυξάνεται ή να ελαττώνεται ανάλογα με την περίπτωση μέχρι η ποσότητά του να μπορεί θεωρητικά να αντιδράσει πλήρως και στη συνέχεια θα αυξάνεται προσεγγίζοντας τη μονάδα.

Λατζώνης Πολυνίκης
Χημικός
polyneices@gmail.com