



Σε δοχείο όγκου V_1 φέρονται n mol A, σε θερμοκρασία $T_1 = 300K$ οπότε στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας η απόδοση της αντίδρασης είναι $\alpha_1 = 0,2$. Πραγματοποιείται το ίδιο πείραμα σε θερμοκρασία $T_2 = 800K$ οπότε η απόδοση της αντίδρασης είναι $\alpha_2 = 0,1$. Να υπολογίσετε τον λόγο k_1/k_2 όπου k_1 είναι η σταθερά χημικής ισορροπίας σε $300K$ και k_2 η σταθερά σε $800K$ αν γνωρίζετε ότι στις δύο καταστάσεις ισορροπίας η πίεση του μίγματος ισορροπίας είναι ίδια.

(mol)	$2A_{(g)}$	$\rightleftharpoons$	$B_{(g)}$
Αρχ	n		
A / Π	$2x$		x
Χ.Ι	$n - 2x$		x

$$k = \frac{[B]}{[A]^2} = \frac{\frac{x}{V}}{\left(\frac{n-2x}{V}\right)^2} = \frac{x}{(n-2x)^2} \cdot V \quad \left\{ \begin{array}{l} \Rightarrow k = \frac{\frac{n\alpha}{2}}{\left(n - 2\frac{n\alpha}{2}\right)^2} \cdot V \Rightarrow k = \frac{n\alpha}{n^2(1-\alpha)^2} \cdot V \Rightarrow k = \frac{\alpha}{n(1-\alpha)^2} \cdot V \\ \alpha = \frac{2x}{n} \Rightarrow x = \frac{n\alpha}{2} \end{array} \right.$$

και για τα συνολικά mol στην κατάσταση ισορροπίας θα ισχύει:

$$n_{\text{ολ}} = n - 2x + x = n - x = n - \frac{n\alpha}{2} \Rightarrow n_{\text{ολ}} = n\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)$$

Σύμφωνα με τα παραπάνω για την πρώτη ισορροπία θα ισχύει:

$$k_1 = \frac{\alpha_1}{n(1-\alpha_1)^2} \cdot V_1 \quad \text{και} \quad n_{\text{ολ}} = n\left(1 - \frac{\alpha_1}{2}\right)$$

Αν στη χημική ισορροπία η πίεση είναι P τότε θα ισχύει ότι:

$$p \cdot V_1 = n\left(1 - \frac{\alpha_1}{2}\right) \cdot R \cdot 300 \Rightarrow V_1 = \frac{n\left(1 - \frac{\alpha_1}{2}\right) \cdot R \cdot 300}{p} \quad \text{και άρα η σταθερά χημικής ισορροπίας θα δίνεται από τη σχέση:}$$

$$k_1 = \frac{\alpha_1}{n(1-\alpha_1)^2} \cdot \frac{n\left(1 - \frac{\alpha_1}{2}\right) \cdot R \cdot 300}{p} \Rightarrow k_1 = \frac{\alpha_1 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_1}{2}\right)}{(1-\alpha_1)^2} \cdot \frac{R \cdot 300}{p}$$

Ομοίως θα έχουμε και για τη δεύτερη ισορροπία:

$$k_2 = \frac{\alpha_2}{n(1-\alpha_2)^2} \cdot \frac{n\left(1 - \frac{\alpha_2}{2}\right) \cdot R \cdot 800}{p} \Rightarrow k_2 = \frac{\alpha_2 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_2}{2}\right)}{(1-\alpha_2)^2} \cdot \frac{R \cdot 800}{p}$$

Τώρα μπορούμε να υπολογίσουμε τον ζητούμενο λόγο:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\frac{\alpha_1 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_1}{2}\right)}{(1-\alpha_1)^2} \cdot \frac{R \cdot 300}{p}}{\frac{\alpha_2 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_2}{2}\right)}{(1-\alpha_2)^2} \cdot \frac{R \cdot 800}{p}} \Rightarrow \frac{3 \cdot \alpha_1 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_1}{2}\right) \cdot (1-\alpha_2)^2}{8 \cdot \alpha_2 \cdot \left(1 - \frac{\alpha_2}{2}\right) \cdot (1-\alpha_1)^2} \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{3 \cdot 0,2 \cdot (1-0,1) \cdot (1-0,1)^2}{8 \cdot 0,1 \cdot (1-0,05) \cdot (1-0,2)^2} \approx 0,9$$

Επαναλαμβάνουμε την ίδια διαδικασία όπως πριν με τη διαφορά ότι στη δεύτερη κατάσταση η θερμοκρασία είναι 400K (όλες οι άλλες παράμετροι ίδιοι). Να υπολογισθεί ο λόγος k_1/k_2 .

Ακολουθώντας την ίδια πορεία σκέψης, και αντικαθιστώντας στην τελική σχέση του λόγου που υπολογίσαμε πριν θα έχουμε:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\frac{\alpha_1 \cdot (1 - \frac{\alpha_1}{2})}{(1 - \alpha_1)^2} \cdot \frac{R \cdot 300}{p}}{\frac{\alpha_2 \cdot (1 - \frac{\alpha_2}{2})}{(1 - \alpha_2)^2} \cdot \frac{R \cdot 800}{p}} \Rightarrow \frac{3 \cdot \alpha_1 \cdot (1 - \frac{\alpha_1}{2}) \cdot (1 - \alpha_2)^2}{4 \cdot \alpha_2 \cdot (1 - \frac{\alpha_2}{2}) \cdot (1 - \alpha_1)^2} \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{3 \cdot 0,2 \cdot (1 - 0,1) \cdot (1 - 0,1)^2}{4 \cdot 0,1 \cdot (1 - 0,05) \cdot (1 - 0,2)^2} \approx 1,7$$

Τι δείχνουν τα αποτελέσματα: στο πρώτο σετ πειραμάτων η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της σταθεράς, άρα η αντίδραση είναι ενδόθερμη. Το δεύτερο σετ πειραμάτων αποδεικνύει το ακριβώς αντίστροφο, παρόλο που και στις δύο περιπτώσεις η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση της απόδοσης.

Συμπέρασμα: η γνώση της απόδοσης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία δεν μπορεί να οδηγήσει στο συμπέρασμα για τη θερμοχημική συμπεριφορά του φαινομένου.