Η NH_3 παρασκευάζεται με καταλύτη σίδηρο με τη μέθοδο Haber σύμφωνα με την αμφίδρομη αντίδραση:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g), \quad \Delta H < 0$$

Ισομοριακό μίγμα N_2 και H_2 διαβιβάζεται σε δοχείο κατασκευασμένο από κράμα σιδήρου σε κατάλληλες συνθήκες και σε θερμοκρασία 127 °C και αντιδρά. Στην ισορροπία η περιεκτικότητα του αερίου μίγματος σε NH_3 είναι ίση με 10%.

i. Να υπολογίσετε την απόδοση της αντίδρασης.

ii. Να αποδείξετε ότι ο συντελεστής απόδοσης της αντίδρασης είναι γνησίως αύξουσα συνάρτηση της ποσότητας του H_2.

iii. Να βρείτε τη σχέση του συντελεστή απόδοσης της αντίδρασης ως συνάρτησης της ποσότητας του N_2.

Απόδειξη:

i. Έστω ότι οι αρχικές ποσότητες είναι $x\,\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ N_2 και $x\,\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ H_2.

$$\begin{array}{ccccc} N_2 & + & 3\,H_2 & \rightleftharpoons & 2\,NH_3 \\ x & & x & & \\ -\,y & & -\,3y & & 2y \\ x-y & & x-3y & & 2y \end{array}$$

$$\begin{aligned} \frac{n(NH_3)}{n(\mu\iota\gamma.\,XI)} &= \frac{10}{100} \\ \frac{2y}{x-y+x-3y+2y} &= \frac{1}{10} \\ y &= \frac{1}{11}\,x \end{aligned}$$

$$a = \frac{3y}{x} = \frac{3}{11} \approx 0{,}2727 \qquad ή \qquad 27{,}27\%$$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2]\cdot[H_2]^3} = \frac{(2y)^2}{(x-y)(x-3y)^3} = \frac{\left(\frac{2}{11}\,x\right)^2}{\left(x-\frac{1}{11}\,x\right)\left(x-\frac{3}{11}\,x\right)^3} =$$

$$= \frac{\left(\frac{2}{11}\right)^2\cdot x^2}{\frac{10}{11}\,x\left(\frac{8}{11}\right)^3 x^3} = \frac{121}{1280\cdot x^2}$$

ii. Έστω ότι οι αρχικές ποσότητες είναι $x\,\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ N_2 και $\lambda x\,\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ H_2 όπου $\lambda > 0$.
Διακρίνουμε δύο περιπτώσεις:

a. $0 < \lambda \leq 3$

$$\begin{array}{ccccc} N_2 & + & 3\,H_2 & \rightleftharpoons & 2\,NH_3 \\ x & & \lambda x & & \\ -\,y & & -\,3y & & 2y \\ x-y & & \lambda x-3y & & 2y \end{array}$$

$$a = \frac{3y}{\lambda x} \quad \text{άρα}$$

$$y = \frac{a\lambda x}{3}$$

$$K_c = \frac{(2y)^2}{(x-y)(\lambda x - 3y)^3} = \frac{\left(\frac{2a\lambda x}{3}\right)^2}{\left(x - \frac{a\lambda x}{3}\right)(\lambda x - a\lambda x)^3} =$$

$$= \frac{4a^2 \cdot \lambda^2 \cdot x^2}{9\,x\left(1 - \frac{a\lambda}{3}\right)\lambda^3 x^3 (1-a)^3} = \frac{4a^2}{3\lambda x^2(3 - a\lambda)(1-a)^3}$$

Επομένως

$$\begin{aligned}
\frac{4a^2}{3\lambda x^2(3-a\lambda)(1-a)^3} &= \frac{121}{1280 \cdot x^2} \\
5120\,a^2 &= 363\lambda(3 - a\lambda)(1-a)^3 \\
\frac{5120\,a^2}{363(1-a)^3} &= 3\lambda - a\lambda^2 \\
a\lambda^2 - 3\lambda + \frac{5120\,a^2}{363(1-a)^3} &= 0
\end{aligned}$$

Η τελευταία εξίσωση είναι δευτέρου βαθμού ως προς λ και για να έχει πραγματικές ρίζες πρέπει η διακρίνουσα να είναι μεγαλύτερη είτε ίση του μηδενός άρα:

$$\begin{aligned}
9 - \frac{20480\,a^3}{363(1-a)^3} &\geq 0 \\
9 &\geq \frac{20480\,a^3}{363(1-a)^3} \\
\frac{3267}{20480} &\geq \left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)^3 \\
\sqrt[3]{\frac{3267}{20480}} &\geq \frac{\alpha}{1-\alpha} \\
\frac{\sqrt[3]{3267}}{\sqrt[3]{3267} + \sqrt[3]{20480}} &\geq \alpha
\end{aligned}$$

Επομένως σ' αυτή την περίπτωση $(0 < \lambda \leq 3)$ για τον συντελεστή απόδοσης ισχύει:

$$a \in \left(0, \frac{\sqrt[3]{3267}}{\sqrt[3]{3267} + \sqrt[3]{20480}}\right] \qquad \left(\frac{\sqrt[3]{3267}}{\sqrt[3]{3267} + \sqrt[3]{20480}} \approx 0{,}35\right)$$

Στο πεδίο ορισμού της λοιπόν η δευτεροβάθμια εξίσωση ως προς λ

$$a\lambda^2 - 3\lambda + \frac{5120\,a^2}{363(1-a)^3} = 0$$

έχει δύο πραγματικές ρίζες τις εξής:

$$\lambda_1 = \frac{3 + \sqrt{9 - \frac{20480\,a^3}{363(1-a)^3}}}{2a} \quad \text{και} \quad \lambda_2 = \frac{3 - \sqrt{9 - \frac{20480\,a^3}{363(1-a)^3}}}{2a}$$

Αν θεωρήσουμε τη λ_1 ως συνάρτηση του a τότε στο πεδίο ορισμού της αποδεικνύεται εύκολα ότι είναι γνησίως φθίνουσα και ισχύει:

$$\lim_{a\to 0}\lambda_1(a) = +\infty \quad \text{και} \quad \lambda_1\left(\frac{\sqrt[3]{3267}}{\sqrt[3]{3267}+\sqrt[3]{20480}}\right) = \frac{33+16\sqrt[3]{55}}{22} \approx 4,2$$

και $\lambda_1 \in \left[\dfrac{33+16\sqrt[3]{55}}{22}, +\infty\right)$ άρα απορρίπτεται διότι $0 < \lambda \leq 3$.

Επομένως δεκτή είναι μόνο η λ_2. Για να την μελετήσουμε πρώτα πολλαπλασιάζουμε αριθμητή και παρονομαστή με τη συζυγή παράστασταση:

$$\lambda_2 = \frac{3-\sqrt{9-\dfrac{20480\,a^3}{363\,(1-a)^3}}}{2a}\cdot\frac{3+\sqrt{9-\dfrac{20480\,a^3}{363\,(1-a)^3}}}{3+\sqrt{9-\dfrac{20480\,a^3}{363\,(1-a)^3}}} =$$

$$= \frac{10240\,a^2}{363\,(1-a)^3\left(3+\sqrt{9-\dfrac{20480\,a^3}{363\,(1-a)^3}}\right)}$$

και έτσι εύκολα πλέον προκύπτει ότι η $\lambda_2(a)$ είναι γνησίως αύξουσα συνάρτηση στο πεδίο ορισμού της και ισχύει:

$$\lim_{a\to 0}\lambda_2(a) = 0 \;, \quad \lambda_2\left(\frac{\sqrt[3]{3267}}{\sqrt[3]{3267}+\sqrt[3]{20480}}\right) = \frac{33+16\sqrt[3]{55}}{22} \approx 4,2 \quad \text{και η εξίσωση:}$$

$\lambda_2(a) = 3$ έχει προφανώς μοναδική πραγματική ρίζα την

$$a = \frac{99+16\sqrt{15}-4\sqrt{6(40+33\sqrt{15})}}{99} \approx 0,3439$$

Συνοψίζοντας λοιπόν την περίπτωση έχουμε:

$$\lambda(a) = \frac{3-\sqrt{9-\dfrac{20480\,a^3}{363(1-a)^3}}}{2a} \quad , \quad a \in \left(0, \frac{99+16\sqrt{15}-4\sqrt{6(40+33\sqrt{15})}}{99}\right]$$

b. $\lambda > 3$

$$\begin{array}{ccccc} N_2 & + & 3\,H_2 & \rightleftarrows & 2\,NH_3 \\ x & & \lambda x & & \\ -y & & -3y & & 2y \\ x-y & & \lambda x - 3y & & 2y \end{array}$$

$a = \dfrac{y}{x}$ άρα

$y = ax$

$$K_c = \frac{(2y)^2}{(x-y)(\lambda x-3y)^3} = \frac{(2ax)^2}{(x-ax)(\lambda x-3ax)^3} = \frac{4a^2}{(1-a)(\lambda-3a)^3x^2}$$

Επομένως

$$\frac{4a^2}{(1-a)(\lambda-3a)^3x^2} = \frac{121}{1280\cdot x^2}$$
$$\frac{5120\,a^2}{121(1-a)} = (\lambda-3a)^3$$
$$\lambda-3a = \sqrt[3]{\frac{5120\,a^2}{121(1-a)}}$$
$$\lambda = 3a + \sqrt[3]{\frac{5120\,a^2}{121(1-a)}}$$

Η $\lambda(a)$ είναι γνησίως αύξουσα συνάρτηση στο πεδίο ορισμού της και ισχύει:

$\lim_{a\to 0}\lambda(a) = 0$, $\lim_{a\to 1}\lambda(a) = +\infty$ και η επίλυση της ανίσωσης $\lambda(a) > 3$ δίνει:

$$a > \frac{99+16\sqrt{15}-4\sqrt{6(40+33\sqrt{15}\,)}}{99}$$

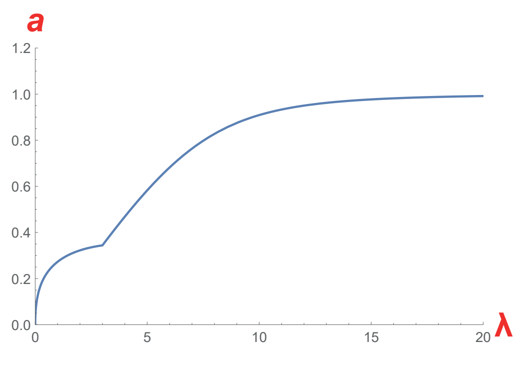
Συνοψίζοντας λοιπόν την περίπτωση έχουμε:

$$\lambda(a) = 3a + \sqrt[3]{\frac{5120\,a^2}{121(1-a)}} \quad , \quad a \in \left(\frac{99+16\sqrt{15}-4\sqrt{6(40+33\sqrt{15}\,)}}{99}\,,\,1\right)$$

Έπομένως συνολικά και από τις δύο περιπτώσεις έχουμε:

$$\lambda(a) = \begin{cases} \dfrac{3-\sqrt{9-\dfrac{20480\,a^3}{363(1-a)^3}}}{2a} & \text{αν } a \in \left(0,\ \dfrac{99+16\sqrt{15}-4\sqrt{6(40+33\sqrt{15}\,)}}{99}\right] \\[2ex] 3a + \sqrt[3]{\dfrac{5120\,a^2}{121(1-a)}} & \text{αν } a \in \left(\dfrac{99+16\sqrt{15}-4\sqrt{6(40+33\sqrt{15}\,)}}{99}\,,\,1\right) \end{cases}$$

Η $\lambda(a)$ είναι γνησίως αύξουσα συνάρτηση στο πεδίο ορισμού της και το πεδίο τιμών της είναι το διάστημα $(0, +\infty)$. Επομένως η συνάρτηση $a(\lambda)$ ως αντίστροφη της $\lambda(a)$ θα είναι και αυτή γνησίως αύξουσα συνάρτηση στο πεδίο ορισμού της $(0, +\infty)$ και το πεδίο τιμών της θα είναι το διάστημα $(0,1)$. Δηλαδή με προσθήκη οιασδήποτε ποσότητας H_2 θα έχουμε αύξηση της απόδοσης!!!
Το σημείο στο διάγραμμα που έχουμε απότομη μεταβολή της κλίσης είναι η περίπτωση της στοιχειομετρικής αναλογίας με $\lambda = 3$ και $a = 0{,}3439$.



iii. Έστω ότι οι αρχικές ποσότητες είναι $\lambda x \ \frac{\text{mol}}{\text{L}}\ N_2$ και $x \ \frac{\text{mol}}{\text{L}}\ H_2$ όπου $\lambda > 0$.
Διακρίνουμε δύο περιπτώσεις:

a. $0 < \lambda \le \frac{1}{3}$

N_2	+	$3\,H_2$	$\rightleftarrows$	$2\,NH_3$
λx		x		
$-y$		$-3y$		$2y$
$\lambda x - y$		$x - 3y$		$2y$

$a = \dfrac{y}{\lambda x}$ άρα

$y = a\lambda x$

$$K_c = \frac{(2y)^2}{(\lambda x - y)(x - 3y)^3} = \frac{(2a\lambda x)^2}{(\lambda x - a\lambda x)(x - 3a\lambda x)^3} =$$

$$= \frac{4a^2\cdot\lambda^2\cdot x^2}{\lambda x\,(1-a)x^3(1-3a\lambda)^3} = \frac{4\lambda a^2}{x^2(1-a)(1-3a\lambda)^3}$$

Επομένως

$$\frac{4\lambda a^2}{x^2(1-a)(1-3a\lambda)^3} = \frac{121}{1280\cdot x^2}$$

$$5120\,\lambda a^2 = 121\lambda(1-a)(1-3a\lambda)^3$$

$$3267a^3(1-a)\lambda^3 - 3267a^2(1-a)\lambda^2 + a(1089+4031a)\lambda - 121(1-a) = 0$$

Η τελευταία εξίσωση είναι μια πολυωνυμική εξίσωση τρίτου βαθμού ως προς λ και αν θέσουμε:

$g(\lambda) = 3267a^3(1-a)\lambda^3 - 3267a^2(1-a)\lambda^2 + a(1089+4031a)\lambda - 121(1-a)$

για $a \in (0,1)$ ισχύει ότι $\lim\limits_{\lambda\to-\infty} g(\lambda) = -\infty$, $g(0) < 0$ και $\lim\limits_{\lambda\to+\infty} g(\lambda) = +\infty$

άρα η εξίσωση $g(\lambda) = 0$ έχει πάντα μια θετική ρίζα και οι άλλες δύο ρίζες είναι είτε και οι δύο μιγαδικές ή και οι δύο πραγματικές. Το γινόμενο των ριζών είναι θετικό άρα αν είναι πραγματικές θα είναι και οι δύο θετικές ή και οι δύο αρνητικές. Αν και οι τρεις είναι θετικές τότε θα έπρεπε στο $(0,+\infty)$ να έχει δύο τοπικά ακρότατα οπότε η $g'(\lambda) = 0$ θα έπρεπε να έχει δύο θετικές ρίζες. Η $g'(\lambda)$ δίνεται από τη σχέση:

$g'(\lambda) = 9801a^3(1-a)\lambda^2 - 6534a^2(1-a)\lambda + a(1089+4031a)$

και εφόσον το άθροισμα των ριζών είναι αρνητικό δεν έχει δύο θετικές ρίζες άρα ούτε η $g(\lambda) = 0$ έχει τρεις θετικές. Αν η $g(\lambda) = 0$ είχε μία θετική και δύο αρνητικές ρίζες τότε θα έπρεπε $g(0) > 0$, άτοπο άρα πάντα η εξίσωση $g(\lambda) = 0$ έχει μία θετική και δύο μιγαδικές ρίζες.

Η θετική ρίζα όμως πρέπει να ανήκει στο $\left(0,\frac{1}{3}\right]$ και αφού $g(0) < 0$ πρέπει $g\left(\frac{1}{3}\right) \ge 0$ άρα:

$-363\,a^4 + 1452\,a^3 + 2942\,a^2 + 1452\,a - 363 \ge 0$ απ' όπου προκύπτει:

$$a \in \left[1 + \frac{16\sqrt{\frac{5}{3}}}{11} - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5120}{363} + \frac{128\sqrt{\frac{5}{3}}}{11}}\,,\ 1 + \frac{16\sqrt{\frac{5}{3}}}{11} + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5120}{363} + \frac{128\sqrt{\frac{5}{3}}}{11}}\right]$$

αλλά πρέπει και $a \in (0,1)$

και επειδή

$$1+\frac{16\sqrt{\frac{5}{3}}}{11}-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5120}{363}+\frac{128\sqrt{\frac{5}{3}}}{11}}\approx 0,179 \quad \text{και}$$

$$1+\frac{16\sqrt{\frac{5}{3}}}{11}+\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5120}{363}+\frac{128\sqrt{\frac{5}{3}}}{11}}\approx 5,58 \quad \text{προκύπτει:}$$

$$a\in\left[1+\frac{16\sqrt{\frac{5}{3}}}{11}-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5120}{363}+\frac{128\sqrt{\frac{5}{3}}}{11}}\ ,\ 1\right)$$

Η θετική ρίζα της $g(\lambda)=0$ δίνεται από τη σχέση:

$$\lambda_1(a)=\frac{1}{3a}+\frac{8\sqrt[3]{5a(1-a)}}{99a(1-a)}\left(\sqrt[3]{-99(1-a)+\sqrt{(1-a)(9801+10679a)}}-\sqrt[3]{99(1-a)+\sqrt{(1-a)(9801+10679a)}}\right)$$

για την οποία στο πεδίο ορισμού της ισχύει:

$\lambda_1\left(1+\frac{16\sqrt{\frac{5}{3}}}{11}-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5120}{363}+\frac{128\sqrt{\frac{5}{3}}}{11}}\right)=\frac{1}{3}$, $\lim_{a\to+1}\lambda_1(a)=0$, και η $\lambda_1{}'(a)=0$ δεν μηδενίζεται άρα η $\lambda_1(a)$ είναι γνησίως φθίνουσα με πεδίο τιμών το πεδίο $\left(0,\frac{1}{3}\right]$.

b. $\lambda>\frac{1}{3}$

N_2	+	$3\,H_2$	$\rightleftarrows$	$2\,NH_3$
λx		x		
$-y$		$-3y$		$2y$
$\lambda x-y$		$x-3y$		$2y$

$a=\frac{3y}{x}$ άρα

$y=\frac{ax}{3}$

$$K_c=\frac{(2y)^2}{(\lambda x-y)(x-3y)^3}=\frac{\left(\frac{2ax}{3}\right)^2}{\left(\lambda x-\frac{ax}{3}\right)(x-ax)^3}=$$

$$=\frac{4\,a^2x^2}{9x\left(\lambda-\frac{a}{3}\right)x^3(1-a)^3}=\frac{4a^2}{3x^2(3\lambda-a)(1-a)^3}$$

Επομένως

$$\frac{4a^2}{3x^2(3\lambda-a)(1-a)^3}=\frac{121}{1280\cdot x^2}$$

$$5120\,a^2=363(3\lambda-a)(1-a)^3$$

και επιλύοντας ως προς λ καταλήγουμε στη σχέση:

$$\lambda_2(a) = \frac{363\,a(1-a)^3 + 5120\,a^2}{1089(1-a)^3}$$

Για την $\lambda_2(a)$ εύκολα αποδεικνύεται ότι στο πεδίο ορισμού της $a \in (0,1)$ είναι γνησίως αύξουσα.

Πρέπει όμως $\lambda > \frac{1}{3}$ άρα $\dfrac{363\,a(1-a)^3 + 5120\,a^2}{1089(1-a)^3} > \frac{1}{3}$ απ' όπου προκύπτει:

$$a > 1 + \frac{16\sqrt{\frac{5}{3}}}{11} - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5120}{363} + \frac{128\sqrt{\frac{5}{3}}}{11}}$$ άρα για το πεδίο ορισμού της $\lambda_2(a)$ έχουμε:

$$a \in \left(1 + \frac{16\sqrt{\frac{5}{3}}}{11} - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5120}{363} + \frac{128\sqrt{\frac{5}{3}}}{11}}\,,\ 1\right)$$

Ισχύει ακόμη $\lim\limits_{a \to +1} \lambda_2(a) = +\infty$ άρα το πεδίο τιμών είναι το πεδίο $\lambda \in \left(\frac{1}{3},\ +\infty\right)$.

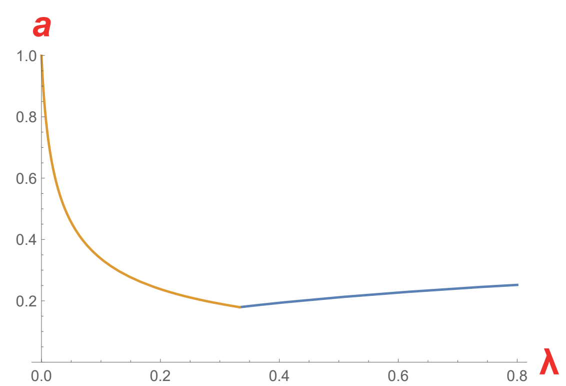
Συνολικά λοιπόν για τη συνάρτηση $a = f(\lambda)$ έχουμε ότι στο διάστημα $\left(0, \frac{1}{3}\right]$ είναι η αντίστροφη συνάρτηση της $\lambda_1(a)$, γνησίως φθίνουσα με πεδίο τιμών το πεδίο:

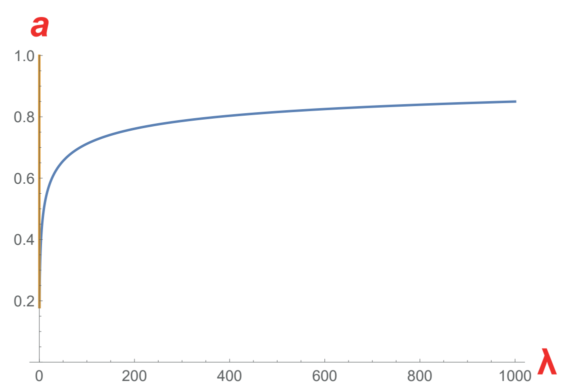
$$a \in \left[1 + \frac{16\sqrt{\frac{5}{3}}}{11} - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5120}{363} + \frac{128\sqrt{\frac{5}{3}}}{11}}\,,\ 1\right)$$

και στο διάστημα $\left(\frac{1}{3},\ +\infty\right)$ είναι η αντίστροφη συνάρτηση της $\lambda_2(a)$, γνησίως αύξουσα με πεδίο τιμών το πεδίο:

$$a \in \left(1 + \frac{16\sqrt{\frac{5}{3}}}{11} - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5120}{363} + \frac{128\sqrt{\frac{5}{3}}}{11}}\,,\ 1\right)$$

Στα παρακάτω διαγράμματα παριστάνεται η $a = f(\lambda)$ για διάφορες τιμές του λ.





Η ελάχιστη τιμή του a επιτυγχάνεται για $\lambda = \frac{1}{3}$ δηλαδή όταν έχουμε στοιχειομετρικές ποσότητες και είναι:

$$a = 1 + \frac{16\sqrt{\frac{5}{3}}}{11} - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5120}{363} + \frac{128\sqrt{\frac{5}{3}}}{11}} \approx 0{,}179 \quad \text{ή} \quad 17{,}9\%$$

Λατζώνης Πολυνίκης
Χημικός
polyneices@gmail.com