Σε δοχείο σταθερού όγκου διαβιβάζεται αέριο μίγμα των σωμάτων $\mathrm{R}_1, \mathrm{R}_2, \dots, \mathrm{R}_\nu$, που αντιδρούν σύμφωνα με την αμφίδρομη αντίδραση:

$$r_1\mathrm{R}_1(\mathrm{g}) + r_2\mathrm{R}_2(\mathrm{g}) + \dots + r_\nu\mathrm{R}_\nu(\mathrm{g}) \rightleftarrows p_1\mathrm{P}_1(\mathrm{g}) + p_2\mathrm{P}_2(\mathrm{g}) + \dots + p_\mu\mathrm{P}_\mu(\mathrm{g})$$

Οι αρχικές συγκεντρώσεις των $\mathrm{R}_1, \mathrm{R}_2, \dots, \mathrm{R}_\nu$ είναι $c_1, c_2, \dots, c_\nu$ αντίστοιχα.
Να βρείτε τη συνθήκη ώστε στην παραπάνω αντίδραση, ανεξάρτητα από τις ποσότητες των αντιδρώντων που θα διαβιβαστούν στο δοχείο, ο συντελεστής απόδοσης $a$ να έχει ελάχιστο όριο $a_{\min} \in (0,1)$ το οποίο και να υπολογιστεί.
Δίνεται ότι η θερμοκρασία παραμένει σταθερή, τα $r_1, r_2, \dots, r_\nu, p_1, p_2, \dots, p_\mu$ θετικοί ακέραιοι αριθμοί και όλα τα σώματα είναι αέρια.

**Λύση:**

$$\begin{array}{ccccccc}
r_1\mathrm{R}_1(\mathrm{g}) + & r_2\mathrm{R}_2(\mathrm{g}) + \dots + & r_\nu\mathrm{R}_\nu(\mathrm{g}) & \rightleftarrows & p_1\mathrm{P}_1(\mathrm{g}) + & p_2\mathrm{P}_2(\mathrm{g}) + \dots + & p_\mu\mathrm{P}_\mu(\mathrm{g}) \\
c_1 & c_2 & c_\nu & & - & - & - \\
-r_1x & -r_2x & -r_\nu x & & p_1x & p_2x & p_\mu x \\
c_1 - r_1x & c_2 - r_2x & c_\nu - r_\nu x & & p_1x & p_2x & p_\mu x
\end{array}$$

Θέτουμε: $\mathrm{S}_r = r_1 + r_2 + \dots + r_\nu$ , $\mathrm{S}_p = p_1 + p_2 + \dots + p_\mu$ και $\Delta n = \mathrm{S}_p - \mathrm{S}_r$

Χωρίς έκπτωση της γενικότητας έστω ότι το αντιδρών $\mathrm{R}_1$ μπορεί θεωρητικώς να αντιδράσει πλήρως άρα ο συντελεστής απόδοσης θα υπολογίζεται μέσω αυτού.

$$a = \frac{r_1x}{c_1}$$

$$x = \frac{ac_1}{r_1}$$

Για τις ποσότητες των αντιδρώντων ισχύει:

$$\frac{c_1}{r_1} \le \frac{c_i}{r_i}$$

$$\frac{r_i}{r_1}c_1 \le c_i \quad \text{για κάθε } i = 2, 3, \dots, \nu$$

Έστω $c_i = \lambda_i \frac{r_i}{r_1}c_1$ επομένως $\lambda_i \ge 1$

$$K_c = \frac{(p_1x)^{p_1}\cdot(p_2x)^{p_2}\cdot\dots\cdot(p_\mu x)^{p_\mu}}{(c_1 - r_1x)^{r_1}\cdot(c_2 - r_2x)^{r_2}\cdot\dots\cdot(c_\nu - r_\nu x)^{r_\nu}} =$$

$$= \frac{x^{\mathrm{S}_p}\cdot p_1^{\,p_1}\cdot p_2^{\,p_2}\cdot\dots\cdot p_\mu^{\,p_\mu}}{(c_1 - r_1x)^{r_1}\cdot\left(\lambda_2\frac{r_2}{r_1}c_1 - r_2x\right)^{r_2}\cdot\dots\cdot\left(\lambda_\nu\frac{r_\nu}{r_1}c_1 - r_\nu x\right)^{r_\nu}} =$$

$$= \frac{\left(\frac{ac_1}{r_1}\right)^{\mathrm{S}_p}\cdot p_1^{\,p_1}\cdot p_2^{\,p_2}\cdot\dots\cdot p_\mu^{\,p_\mu}}{\left(\frac{r_1}{r_1}c_1 - r_1\frac{ac_1}{r_1}\right)^{r_1}\cdot\left(\lambda_2\frac{r_2}{r_1}c_1 - r_2\frac{ac_1}{r_1}\right)^{r_2}\cdot\dots\cdot\left(\lambda_\nu\frac{r_\nu}{r_1}c_1 - r_\nu\frac{ac_1}{r_1}\right)^{r_\nu}}$$

$$K_c = \frac{a^{S_p} \cdot c_1^{S_p} \cdot p_1^{p_1} \cdot p_2^{p_2} \cdot \ldots \cdot p_\mu^{p_\mu}}{r_1^{S_p} \dfrac{r_1^{r_1} \cdot r_2^{r_2} \cdot \ldots \cdot r_\nu^{r_\nu}}{r_1^{S_r}} c_1^{S_r} (1-a)^{r_1} \cdot (\lambda_2 - a)^{r_2} \cdot \ldots \cdot (\lambda_\nu - a)^{r_\nu}} \quad \text{επομένως}$$

$$\frac{a^{S_p}}{(1-a)^{r_1} \cdot (\lambda_2 - a)^{r_2} \cdot \ldots \cdot (\lambda_\nu - a)^{r_\nu}} = \frac{r_1^{r_1} \cdot r_2^{r_2} \cdot \ldots \cdot r_\nu^{r_\nu}}{p_1^{p_1} \cdot p_2^{p_2} \cdot \ldots \cdot p_\mu^{p_\mu}} \cdot \frac{r_1^{\Delta n}}{c_1^{\Delta n}} \cdot K_c$$

Διακρίνουμε τρεις περιπτώσεις:

**a.** $\Delta n > 0$

**i.** $\lim_{c_1 \to 0} c_1^{\Delta n} = 0$ άρα

$$\lim_{c_1 \to 0} \frac{a^{S_p}}{(1-a)^{r_1} \cdot (\lambda_2 - a)^{r_2} \cdot \ldots \cdot (\lambda_\nu - a)^{r_\nu}} = +\infty \quad \text{άρα}$$

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

**ii.** $\lim_{c_1 \to +\infty} c_1^{\Delta n} = +\infty$ άρα

$$\lim_{c_1 \to 0} \frac{a^{S_p}}{(1-a)^{r_1} \cdot (\lambda_2 - a)^{r_2} \cdot \ldots \cdot (\lambda_\nu - a)^{r_\nu}} = 0 \quad \text{άρα}$$

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

Επομένως όταν $\Delta n > 0$ δεν υπάρχει $a_{\min}$.

**b.** $\Delta n < 0$

**i.** $\lim_{c_1 \to 0} c_1^{\Delta n} = = +\infty$ άρα

$$\lim_{c_1 \to 0} \frac{a^{S_p}}{(1-a)^{r_1} \cdot (\lambda_2 - a)^{r_2} \cdot \ldots \cdot (\lambda_\nu - a)^{r_\nu}} = 0 \quad \text{άρα}$$

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

**ii.** $\lim_{c_1 \to +\infty} c_1^{\Delta n} = 0$ άρα

$$\lim_{c_1 \to 0} \frac{a^{S_p}}{(1-a)^{r_1} \cdot (\lambda_2 - a)^{r_2} \cdot \ldots \cdot (\lambda_\nu - a)^{r_\nu}} = = +\infty \quad \text{άρα}$$

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

Επομένως όταν $\Delta n < 0$ δεν υπάρχει $a_{\min}$.

**c.** $\Delta n = 0$

$$\lim_{c_1 \to 0} c_1^{\Delta n} = \lim_{c_1 \to +\infty} c_1^{\Delta n} = c_1^{\Delta n} = c_1^0 = 1 \quad \text{άρα}$$

$$\frac{a^{S_p}}{(1-a)^{r_1} \cdot (\lambda_2 - a)^{r_2} \cdot \ldots \cdot (\lambda_\nu - a)^{r_\nu}} = \frac{r_1^{r_1} \cdot r_2^{r_2} \cdot \ldots \cdot r_\nu^{r_\nu}}{p_1^{p_1} \cdot p_2^{p_2} \cdot \ldots \cdot p_\mu^{p_\mu}} \cdot K_c$$

Ο πρώτος όρος της παραπάνω ισότητας είναι γνησίως αύξουσα συνάρτηση του $a$ και γνησίως φθίνουσα συνάρτηση των $\lambda_2, \lambda_3, \ldots, \lambda_\nu$ . Επομένως αν αντικαταστήσουμε τα $\lambda_2, \lambda_3, \ldots, \lambda_\nu$ με τις ελάχιστες τιμές τους η τιμή του $a$ που επαληθεύει την ισότητα είναι η ελάχιστη. Οι ελάχιστες τιμές των $\lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_\nu$ είναι $\lambda_2 = \lambda_3 = \dots = \lambda_\nu = 1$ οι οποίες αντιστοιχούν στις στοιχειομετρικές ποσότητες.

$$\frac{{a_{\min}}^{\mathrm{S}_p}}{(1-a_{\min})^{r_1}\cdot(1-a_{\min})^{r_2}\cdot\dots\cdot(1-a_{\min})^{r_\nu}} = \frac{{r_1}^{r_1}\cdot{r_2}^{r_2}\cdot\dots\cdot{r_\nu}^{r_\nu}}{{p_1}^{p_1}\cdot{p_2}^{p_2}\cdot\dots\cdot{p_\mu}^{p_\mu}}\cdot K_c$$

$$\Delta n = 0$$

$$\mathrm{S}_p = \mathrm{S}_r$$

$$\left(\frac{a_{\min}}{1-a_{\min}}\right)^{\mathrm{S}_r} = \frac{{r_1}^{r_1}\cdot{r_2}^{r_2}\cdot\dots\cdot{r_\nu}^{r_\nu}}{{p_1}^{p_1}\cdot{p_2}^{p_2}\cdot\dots\cdot{p_\mu}^{p_\mu}}\cdot K_c$$

$$\frac{a_{\min}}{1-a_{\min}} = \left(\frac{{r_1}^{r_1}\cdot{r_2}^{r_2}\cdot\dots\cdot{r_\nu}^{r_\nu}}{{p_1}^{p_1}\cdot{p_2}^{p_2}\cdot\dots\cdot{p_\mu}^{p_\mu}}\cdot K_c\right)^{\frac{1}{\mathrm{S}_r}}$$

$$a_{\min} = \frac{\left(\frac{{r_1}^{r_1}\cdot{r_2}^{r_2}\cdot\dots\cdot{r_\nu}^{r_\nu}}{{p_1}^{p_1}\cdot{p_2}^{p_2}\cdot\dots\cdot{p_\mu}^{p_\mu}}\cdot K_c\right)^{\frac{1}{\mathrm{S}_r}}}{1+\left(\frac{{r_1}^{r_1}\cdot{r_2}^{r_2}\cdot\dots\cdot{r_\nu}^{r_\nu}}{{p_1}^{p_1}\cdot{p_2}^{p_2}\cdot\dots\cdot{p_\mu}^{p_\mu}}\cdot K_c\right)^{\frac{1}{\mathrm{S}_r}}}$$

$$a_{\min} = \frac{1}{1+\left(\frac{{r_1}^{r_1}\cdot{r_2}^{r_2}\cdot\dots\cdot{r_\nu}^{r_\nu}}{{p_1}^{p_1}\cdot{p_2}^{p_2}\cdot\dots\cdot{p_\mu}^{p_\mu}}\cdot K_c\right)^{-\frac{1}{\mathrm{S}_r}}}$$

$$\boxed{a_{\min} = \frac{1}{1+\left(\frac{{p_1}^{p_1}\cdot{p_2}^{p_2}\cdot\dots\cdot{p_\mu}^{p_\mu}}{{r_1}^{r_1}\cdot{r_2}^{r_2}\cdot\dots\cdot{r_\nu}^{r_\nu}}\cdot\frac{1}{K_c}\right)^{\frac{1}{\mathrm{S}_r}}}}$$

Επομένως η $\Delta n = 0$ είναι ικανή και αναγκαία συνθήκη για να έχουμε $a_{\min}$.

*Λατζώνης Πολυνίκης*
*Χημικός*
*polyneices@gmail.com*