

Χημική Κινητική

Γενικές Υποδείξεις

1. Τάξη Αντίδρασης

Γενικά, όταν έχουμε δεδομένα συγκέντρωσης-χρόνου και θέλουμε να βρούμε την τάξη μιας αντίδρασης, προσπαθούμε να προσαρμόσουμε τα δεδομένα σε εξισώσεις που προκύπτουν από την ολοκλήρωση ρυθμών αντίδρασης διαφόρων τάξεων (μηδενική, πρώτη, δεύτερη...) και ειδών (αντιστρεπτή, μη αντιστρεπτή) μέχρι να βρούμε αυτή που ταιριάζει περισσότερο. Χρησιμοποιούμε τις εξισώσεις που προκύπτουν αν ολοκληρώσουμε ως προς το χρόνο τις εκφράσεις του ρυθμού για τις διάφορες περιπτώσεις, και μάλιστα κατάλληλα μετασχηματισμένες ώστε, αν ισχύουν για την υπό μελέτη περίπτωση, να δίνουν ευθείες γραμμές.

Πιο συγκεκριμένα: Για να βρούμε από τα δεδομένα συγκέντρωσης-χρόνου, αν μια αντίδραση



είναι μη αντιστρεπτή πρώτης τάξης, βασιζόμαστε στην εξίσωση

$$k_1 t = \ln \frac{C_A^0}{C_A} \quad (1)$$

που προκύπτει από την ολοκλήρωση της εξίσωσης ρυθμού αντίδρασης πρώτης τάξης και μας δίνει τη σταθερά του ρυθμού αντίδρασης. Η ποσότητα C_A^0 είναι η συγκέντρωση στην αρχή της αντίδρασης (χρόνος $t = 0$) και C_A είναι η συγκέντρωση σε συνάρτηση με το χρόνο. Επομένως, κατασκευάζουμε το διάγραμμα της ποσότητας $\ln C_A^0 / C_A$ σε συνάρτηση με το χρόνο. Αυτή, για πρώτης τάξης αντίδραση, πρέπει να είναι, με πολύ καλή προσέγγιση, ευθεία γραμμή. Η κλίση της ευθείας είναι η σταθερά της αντίδρασης (με μονάδες αντίστροφου χρόνου).

Ειδικότερα, η μέθοδος υποδιπλασιασμού βασίζεται στην εξειδίκευση της παραπάνω σχέσης στη χρονική στιγμή όπου κατά προσέγγιση η συγκέντρωση έχει γίνει η μισή σε σχέση με την αρχική, οπότε γράφεται

$$k_1 = \frac{1}{t_{1/2}} \ln 2 = \frac{0.693}{t_{1/2}} \quad (2)$$

Άρα, εντοπίζουμε στα δεδομένα τη χρονική στιγμή όπου η συγκέντρωση είναι όσο το δυνατόν πλησιέστερα στο 50% της αρχικής και αντικαθιστούμε στην τελευταία σχέση.

Παρόμοια, για να βρούμε αν η αντίδραση είναι μη αντιστρεπτή δεύτερης τάξης, βασιζόμαστε στη σχέση

$$k_2 t = \frac{1-x}{x C_A^0} \quad (3)$$

(από την ολοκλήρωση της εξίσωσης ρυθμού δεύτερης τάξης), όπου $x = C_A / C_A^0$ ο βαθμός μετατροπής σε συνάρτηση με το χρόνο. Δηλαδή, κατασκευάζουμε το διάγραμμα της ποσότητας $(1-x)/(x C_A^0)$ σε συνάρτηση με το χρόνο. Από την κλίση του, εφόσον προκύπτει ότι είναι πράγματι ευθεία, μπορούμε να βρούμε τη σταθερά του ρυθμού αντίδρασης.

Εννοείται ότι για μετατροπή κατά 50% έχουμε $x = 0.5$ οπότε η μέθοδος υποδιπλασιασμού συνίσταται στο να βρούμε τη σταθερά του ρυθμού από τη σχέση

$$k_2 = 1/(t_{1/2} C_A^0) \quad (4)$$

(σε μονάδες αντίστροφης συγκέντρωσης επί αντίστροφο χρόνο, π.χ. $\text{mol}^{-1} \text{l s}^{-1}$). Παρόμοια λογική ισχύει και για άλλους βαθμούς μετατροπής, π.χ. 25% (υποτετραπλασιασμός).

2. Ενέργεια Ενεργοποίησης

Για να βρούμε την εξάρτηση της σταθεράς ρυθμού από τη θερμοκρασία, ουσιαστικά αρκεί να βρούμε την ενέργεια ενεργοποίησης. Αν γνωρίζουμε το ρυθμό της αντίδρασης σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, μπορούμε να επωφεληθούμε από τη σχέση τύπου Arrhenius για να βρούμε την

ενέργεια ενεργοποίησης. Πράγματι,

$$k = k_0 e^{\frac{-E}{RT}} \quad (5)$$

επομένως,

$$\ln k = \frac{-E}{RT} \quad (6)$$

και για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, εύκολα βρίσκουμε:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (7)$$

ή

$$E = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (7a)$$

που είναι και η ζητούμενη σχέση.

2α. Αέρια – Προσοχή!

Η εφαρμογή των παραπάνω σε αέρια θέλει προσοχή. Συχνά ο ρυθμός δίνεται σε συνάρτηση με τις μερικές πιέσεις των συστατικών. Αν ο όγκος του συστήματος είναι σταθερός (που θα είναι), πρέπει να μετατρέψουμε τις πιέσεις σε συγκεντρώσεις. Για τέλεια αέρια, αυτό γίνεται απλούστατα ως με τη βοήθεια του νόμου των τελείων αερίων

$$p_A V = n_A R T \quad \text{ή} \quad p_A = \frac{n_A}{V} R T = C_A R T \quad (8)$$

Έτσι, αν ο ρυθμός της αντίδρασης δίνεται ως

$$-r_A = k'(T) p_A^\nu$$

όπου ν η τάξη της αντίδρασης, με την παραπάνω μετατροπή θα γίνει

$$-r_A = k'(T) (RT)^\nu C_A^\nu$$

Τότε, η πραγματική σταθερά ρυθμού που πρέπει να λάβουμε υπ' όψιν δεν είναι η $k'(T)$, αλλά η ποσότητα

$$k(T) = k'(T) (RT)^\nu \quad (9)$$

Για την περίπτωση μη ιδανικών αερίων, εφαρμόζουμε τη γενίκευση του νόμου τελείων αερίων

$$p_A = z C_A R T, \quad$$

όπου z , ο παράγων συμπίεστικότητας.

Άσκηση 1

Σε πειραματικό αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (ασυνεχή) γίνεται η αντίδραση του συστατικού Α που διασπάται προς διάφορα προϊόντα. Δίνονται τα παρακάτω στοιχεία της συγκέντρωσης του Α σε συνάρτηση με το χρόνο. Επιβεβαιώστε ότι η αντίδραση είναι πρώτης τάξης και βρείτε τη σταθερά του ρυθμού αντίδρασης.

<u>Πειραματικά Δεδομένα</u>		<u>Υπολογισμένες ποσότητες</u>
<u>Χρόνος (s)</u>	<u>Συγκέντρωση, C_A (mol/l)</u>	<u>$\ln(C_A^0/C_A)$ (συμπληρώστε...)</u>
0	10,0	
30	8,5	
60	7,5	
120	5,5	
180	4,0	
240	3,0	
300	2,0	

360	1,5
420	1,0

Άσκηση 2

Με βάση τα δεδομένα της Άσκησης 1, υπολογίστε κατά προσέγγιση τη σταθερά του ρυθμού αντίδρασης με τη μέθοδο του υποδιπλασιασμού.

Άσκηση 3

Το συστατικό Α δίνει αντίδραση άγνωστης στοιχειομετρίας προς διάφορα προϊόντα. Δίνονται στοιχεία για τη συγκέντρωσή του σε συνάρτηση με το χρόνο. Να ελεγχθεί αν είναι πρώτης ή δεύτερης τάξης και να προσδιοριστεί η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης.

Πειραματικά Δεδομένα		Υπολογισμένες ποσότητες (συμπληρώστε)	
Χρόνος (s)	Συγκέντρωση, C_A (mol/l)	$\ln(C_A^0/C_A)$	$(1-x)/(xC_A^0)$
0	10,0		
30	4,0		
60	2,5		
120	1,4		
180	1,0		
240	0,8		
300	0,6		
360	0,5		
420	0,5		

Υπόδειξη: υπολογίζουμε τις ποσότητες $\ln \frac{C_A^0}{C_A}$ και $k_2 t = \frac{1-x}{x C_A^0}$ όπου $x = C_A/C_A^0$ και ανάλογα με το αν η πρώτη ή δεύτερη δίνει ευθεία, η αντίδραση είναι πρώτης ή δεύτερης τάξης.

Άσκηση 4

Με βάση τα δεδομένα της Άσκησης 3, υπολογίστε κατά προσέγγιση τη σταθερά του ρυθμού αντίδρασης με τη μέθοδο του “υπο-νιπλασιασμού”.

Άσκηση 5

(πηγή: O. Levenspiel, “Chemical Reaction Engineering”. 3rd ed.)

Δίνονται τα παρακάτω πειραματικά στοιχεία για τη σταθερά ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης κάποιου αερίου συστατικού X, σε σχέση με τη θερμοκρασία.

Θερμοκρασία	Ρυθμός αντίδρασης
400 K	$-r_A = 2.3 p_A^2$
500 K	$-r_A = 2.3 p_A^2$

(μονάδες ρυθμού: $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$, μονάδες πίεσης: atm)

Η αντίδραση γίνεται σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Να βρεθεί η ενέργεια ενεργοποίησης, σε J mol^{-1} .

Να θεωρηθεί ότι μπορεί να εφαρμοστεί ο νόμος των τελείων αερίων, όπου η σταθερά τελείων αερίων, ανάλογα με τις μονάδες, είναι $R = 82.06 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ή $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Υπόδειξη: Προσοχή!!! Αν και ο ρυθμός φαίνεται να μην αλλάζει με τη θερμοκρασία (πράγμα που θα σήμαινε μηδενική ενέργεια ενεργοποίησης), στην πραγματικότητα πρέπει πρώτα να μετατρέψουμε τις πιέσεις σε συγκεντρώσεις – βλ. σχετικό σχόλιο στην ενότητα 2α των γενικών υποδείξεων.

Ομογενείς Αντιδραστήρες

Γενικές Υποδείξεις

Ο χρόνος χώρου αντιδραστήρα (ή το αντίστροφό του, η ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα) μπορεί να χρησιμεύσει σε υπολογισμούς σχετικούς με το ρυθμό αντίδρασης που συμβαίνει σε έναν αντιδραστήρα. Ο χρόνος χώρου αντιδραστήρα, τ , μπορεί να συσχετιστεί με το ρυθμό αντίδρασης, τον όγκο και τη μετατροπή, ως εξής:

$$\tau = \frac{V}{v} = \frac{C_{A0} X_A}{-r_A}, \quad (10)$$

όπου V ο όγκος του συστήματος, v η ογκομετρική παροχή αντιδρώντος μίγματος, $-r_A$ ο ρυθμός αντίδρασης, C_{A0} και C_A οι συγκεντρώσεις του συστατικού A (αρχική και για τη δεδομένη χρονική στιγμή) και X_A ο βαθμός μετατροπής του A.

Όταν ο όγκος του συστήματος είναι σταθερός, τότε $X_A = 1 - C_A/C_{A0}$ και μπορούμε να γράψουμε

$$\tau = \frac{C_{A0} X_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A} \quad (11)$$

Όταν έχουμε αέριο μίγμα και η στοιχειομετρία συνεπάγεται μεταβολή των συνολικών mol, άρα και του συνολικού όγκου, η μετατροπή δε δίνεται από την παραπάνω απλή σχέση επειδή η μεταβολή του όγκου συμβάλλει στην αλλαγή της συγκέντρωσης παράλληλα με την ίδια την κατανάλωση συστατικού A λόγω της αντίδρασης. Για να βρούμε τότε τη μετατροπή θα αναφερθούμε στα ίδια τα mol του A, δηλαδή θα γράψουμε

$$X_A = 1 - \frac{n_A}{n_{A,0}} = 1 - \frac{C_A V}{C_{A,0} V_0}$$

Δεχόμενοι συμπεριφορά τελείου αερίου θεωρούμε ότι η αναλογία όγκων είναι και γραμμομοριακή αναλογία, άρα, αν από τη στοιχειομετρία συνεπάγεται ότι για 100% μετατροπή τα συνολικά mol μεταβάλλονται κατά ένα ποσοστό ϵ , τόσο θα μεταβάλλονται και οι όγκοι, συνεπώς

$$X_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A,0}} (1 + \epsilon X_A) \quad (12)$$

από όπου εύκολα λύνουμε ως προς X_A για να βρούμε τη μετατροπή.

Άσκηση 6

Η γενική μορφή του ισοζυγίου μάζας ως προς κάποιο συστατικό X σε έναν οποιοδήποτε αντιδραστήρα ενώ εξελίσσεται η αντίδραση, έχει τη μορφή του εξής αλγεβρικού αθροίσματος ρυθμών:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Τροφοδοσία} & & & \text{Παραγωγή} & & & \\ \text{ή εισροή X} & + & \text{Εκροή X} & + & \text{ή Κατανάλωση X} & = & \text{Συσσώρευση X} \\ & & & & \text{λόγω αντίδρασης} & & \text{μέσα στον αντιδραστήρα} \end{array}$$

Εξηγείστε ποιοι όροι λείπουν και γιατί από τους ασυνεχείς ή διαλείποντος έργου αντιδραστήρες.

Παρομοίως, ποιοι όροι λείπουν από τους συνεχούς ροής αντιδραστήρες όταν αυτοί είναι σε μόνιμη κατάσταση; Ποιοι όροι διαφοροποιούν το ισοζύγιο αυτό από το αντίστοιχο για μια φυσική διεργασία διαχωρισμού, π.χ. απόσταξη;

Σε κάθε περίπτωση να γραφούν τα αντίστοιχα ισοζύγια.

Υπόδειξη:

Στους ασυνεχείς αντιδραστήρες βάζουμε το υλικό και το αφήνουμε να αντιδράσει για κάποιο χρονικό διάστημα, επομένως δεν υπάρχει ούτε εισροή ούτε εκροή υλικού.

Στους συνεχείς αντιδραστήρες, μόνιμη κατάσταση επιτυγχάνεται όταν έχουμε δυναμική ισορροπία

μεταξύ των όρων που προσθέτουν και αυτών που αφαιρούν X από τον αντιδραστήρα, δηλαδή όσο μπαίνει ή παράγεται, τόσο βγαίνει ή καταναλώνεται.

Άσκηση 7

Η γενική μορφή του ισοζυγίου θερμότητας σε έναν οποιοδήποτε αντιδραστήρα ενώ εξελίσσεται η αντίδραση, έχει τη μορφή του εξής αλγεβρικού αθροίσματος ρυθμών:

$$\begin{array}{ccccccc}
 \text{Εισροή} & & \text{Εισροή} & & \text{Εκροή} & & \text{Απαγωγή} \\
 \text{λόγω} & & \text{λόγω} & & \text{λόγω} & & \text{θερμότητας} \\
 \text{τροφοδοσίας} & + & \text{βοηθητικών} & + & \text{εξόδου} & + & \text{λόγω} \\
 & & \text{παροχών} & & \text{προϊόντων} & & \text{βοηθητικών} \\
 & & \text{θέρμανσης} & & & & \text{παροχών} \\
 & & & & & & \text{ψύξης} \\
 & & \text{Παραγωγή ή} & & \text{Συσσώρευση} & & \\
 & & \text{Απορρόφηση} & = & \text{μέσα στον} & & \\
 & & \text{λόγω} & & \text{αντιδραστήρα} & & \\
 & & \text{αντίδρασης} & & & &
 \end{array}$$

Εξηγείστε ποιοι όροι λείπουν και γιατί από τους ασυνεχείς (διαλείποντος έργου) αντιδραστήρες. Διακρίνετε τις εξής περιπτώσεις:

- εξώθερμης αντίδρασης σε ισοθερμοκρασιακό ασυνεχή αντιδραστήρα και σε μόνιμη κατάσταση,
- ενδόθερμης αντίδρασης σε ισοθερμοκρασιακό ασυνεχή αντιδραστήρα και σε μόνιμη κατάσταση,
- εξώθερμης αντίδρασης σε αδιαβατικό αντιδραστήρα,
- ενδόθερμης αντίδρασης σε αδιαβατικό αντιδραστήρα.

Παρομοίως, ποιοι όροι λείπουν από τους συνεχούς ροής αντιδραστήρες όταν αυτοί είναι σε μόνιμη κατάσταση; Ποιοι όροι διαφοροποιούν το ισοζύγιο αυτό από το αντίστοιχο για μια φυσική διεργασία διαχωρισμού, π.χ. απόσταξη;

Σε κάθε περίπτωση να γραφούν τα αντίστοιχα ισοζύγια.

Να αναφέρετε τρεις λόγους για τους οποίους θέλουμε να ελέγχουμε τη θερμοκρασία σε ένα χημικό αντιδραστήρα.

Άσκηση 8

Σε αναδευόμενο αντιδραστήρα όγκου ενός λίτρου, η τροφοδοσία ογκομετρικού ρυθμού 1 lit /min, αποτελείται από δύο συστατικά A και B με συγκεντρώσεις $C_{A0} = 0.1$ και $C_{B0} = 0.01$ mol / lit, αντίστοιχα. Η αντίδραση που συμβαίνει, άγνωστης στοιχειομετρίας, δίνει μίγμα εξόδου με τρία συστατικά, τα αντιδρώντα A, B και ένα νέο προϊόν C και αντίστοιχες συγκεντρώσεις $C_{A1} = 0.02$ mol / lit, $C_{B1} = 0.03$ και $C_{C1} = 0.04$ mol / lit. Ποιοι είναι οι ρυθμοί αντίδρασης για κάθε συστατικό, A, B, C;

Υπόδειξη: διαιρούμε τη μεταβολή των συγκεντρώσεων με το χρόνο χώρου αντιδραστήρα.

Άσκηση 9

Έχουμε δει ότι η τάξη μιας αντίδρασης μπορεί να προσδιοριστεί από δεδομένα που συσχετίζουν τη συγκέντρωση με το χρόνο αντίδρασης σε ασυνεχή αντιδραστήρα. Υπάρχει και άλλος τρόπος όπου ο χρόνος υπεισέρχεται με πιο έμμεσο τρόπο, αφού χρησιμοποιούμε τη συγκέντρωση σε σχέση με το ρυθμό ή ταχύτητα παροχής εισόδου σε έναν συνεχή, αυτή τη φορά, αντιδραστήρα. Μια τέτοια περίπτωση εξετάζουμε στη συνέχεια. Το πρόβλημα περιπλέκεται κάπως από το γεγονός ότι αφορά

αντίδραση στην αέρια φάση που, λόγω στοιχειομετρίας, συνεπάγεται και μεταβολή του όγκου του μίγματος.

Καθαρό αντιδρόν Α σε αέρια κατάσταση και συγκέντρωση $C_{A0} = 100 \text{ millimol / lit}$, τροφοδοτεί με σταθερό ρυθμό, αναδευόμενο αντιδραστήρα όγκου $V = 0.1 \text{ lit}$ και υφίσταται διμερισμό: $2A \rightarrow R$. Εκτελούνται πειράματα με διαφορετικούς ρυθμούς εισόδου (σε λίτρα ανά ώρα) και καταγράφεται η συγκέντρωση C_{Af} στην έξοδο. Τα αποτελέσματα είναι:

Πείραμα:	1	2	3	4
$v_0, \text{ lit/h}$	30.0	9.0	3.6	1.5
C_{Af}	85.7	66.7	50	33.4

Να προταθεί μία εξίσωση ρυθμού για την παραπάνω αντίδραση.

Υπόδειξη: Θέλουμε να βρούμε μία σχέση μεταξύ του ρυθμού που θα υπολογίσουμε και της τελικής συγκέντρωσης, η οποία για αναδευόμενο αντιδραστήρα θεωρείται ίση με αυτή σε κάθε σημείο στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (ομογενοποίηση). Πρέπει να βρούμε τη μετατροπή του Α με βάση την αρχική συγκέντρωση και να διαιρέσουμε με τον αντίστοιχο χρόνο χώρου αντιδραστήρα για κάθε ογκομετρική παροχή.

Για να βρούμε τη μετατροπή του Α, πρέπει να προσέξουμε ότι λόγω της στοιχειομετρίας ο όγκος του αερίου μειώνεται και επομένως οι συγκεντρώσεις στην είσοδο και στην έξοδο αντιστοιχούν σε διαφορετικούς όγκους. Με τη βοήθεια της στοιχειομετρίας και των δεδομένων για τη συγκέντρωση, θα βρούμε τη μεταβολή των mol Α, δηλαδή τη μετατροπή του Α.

Η συμπλήρωση του παρακάτω πίνακα μπορεί να βοηθήσει στους υπολογισμούς.

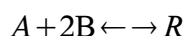
Πείραμα:	1	2	3	4
$v_0, \text{ lit/h}$	30.0	9.0	3.6	1.5
C_{Af}	85.7	66.7	50	33.4
X_A (μετατροπή)				
$\tau \times 10^3$				
$-r_A$				
$\ln C_A$				
$\ln(-r_A)$				

Οι δύο τελευταίες γραμμές χρησιμεύουν στο εξής: αν η εξίσωση ρυθμού της αντίδρασης είναι της μορφής $-r_A = k C_A^n$, όπου n η τάξη της αντίδρασης, τότε, παίρνοντας λογαρίθμους καταλήγουμε σε εξίσωση ευθείας με κλίση n , δηλαδή μπορούμε από την κλίση αυτής της ευθείας να συμπεράνουμε τι τάξης αντίδραση έχουμε.

Άσκηση 10

Στην επόμενη άσκηση, ασχολούμαστε με υγρά συστήματα όπου δεν έχουμε μεταβολή του όγκου. Θέλουμε να βρούμε τα δεδομένα εισόδου που θα μας δώσουν επιθυμητή μετατροπή. Ορίζουμε ως *περιοριστικό συστατικό* (limiting component) αυτό που αν αντιδράσει και μετατραπεί κατά 100% θα μείνουν ποσότητες από τα υπόλοιπα συστατικά.

Η ακόλουθη στοιχειώδης αντιστρεπτή αντίδραση λαμβάνει χώρα στην υγρή φάση:



με ρυθμούς k_1 για σχηματισμό και k_2 για διάσπαση του R. Η εξίσωση του ρυθμού είναι

$$-r_A = -\frac{1}{2} r_B = 12.5 C_A C_B^2 - 1.5 C_R \quad (\text{σε mol / lit} \cdot \text{min})$$

Η αντίδραση διεξάγεται σε αναδευόμενο αντιδραστήρα όγκου 6 λίτρων. Στον αντιδραστήρα

εισάγονται δύο ρεύματα εισόδου, ένα με 2.8 mol A / lit και το άλλο με 1.6 mol B / lit με ίσους ρυθμούς ογκομετρικής παροχής.

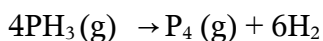
Αν θέλουμε να πετύχουμε 75% μετατροπή του περιοριστικού συστατικού, ποιοι πρέπει να είναι οι ρυθμοί παροχής των ρευμάτων εισόδου; Να υποθεθεί σταθερή πυκνότητα.

Υπόδειξη: Για να βρούμε τις παροχές, ένα μέγεθος που τις περιέχει είναι ο χρόνος χώρου αντιδραστήρα, τ , ως λόγος του όγκου διά τη ζητούμενη παροχή. Το τ μπορεί να συσχετιστεί με το ρυθμό αντίδρασης, όπως αναφέρεται στις γενικές υποδείξεις. Ο ρυθμός με τη σειρά του εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις που θεωρούμε ότι υπάρχουν μέσα στον αντιδραστήρα. Αυτές, για αναδευόμενο αντιδραστήρα είναι ίσες με τις συγκεντρώσεις εξόδου που προκύπτουν από τη ζητούμενη μετατροπή και τις αρχικές συγκεντρώσεις, αν λάβουμε υπ' όψιν την ανάμιξη των δύο ρευμάτων. Επομένως, πρέπει να βρούμε τις αρχικές και τελικές συγκεντρώσεις του μίγματος.

Για να αρχίσουμε, πρέπει πρώτα να βρούμε ποιο είναι το περιοριστικό συστατικό. Για να το βρούμε πρέπει να ανάγουμε τις συγκεντρώσεις των ρευμάτων εισόδου για κάθε συστατικό, στη συγκέντρωση του μίγματος που σχηματίζουν και μετά να λάβουμε υπ' όψιν τη στοιχειομετρία της αντίδρασης.

Άσκηση 11

Η αποσύνθεση της φωσφίνης σε ομογενές αέριο μίγμα χωρεί σύμφωνα με τη μη αντιστρεπτή αντίδραση



στους 649 βαθμούς Κελσίου με ρυθμό *πρώτης* τάξης (παρά το στοιχειομετρικό συντελεστή!):

$$-r_{\text{PH}_3} = 10 C_{\text{PH}_3}$$

με τη σταθερά ρυθμού μετρημένη σε μονάδες αντίστροφων ωρών.

Τι μέγεθος αντιδραστήρα εμβολικής ροής με συνθήκες λειτουργίας 649 βαθμούς Κελσίου και πίεση 460 kPa μπορεί να πετύχει 80% μετατροπή μιας τροφοδοσίας αποτελούμενης από 40 mol καθαρής φωσφίνης ανά ώρα;

Υπόδειξη: Η εξίσωση σχεδιασμού για αντιδραστήρα εμβολικής ροής και αναντίστρεπτη αντίδραση πρώτης τάξης είναι

$$k\tau = -(1 + \epsilon_A) \ln(1 - X_A) - \epsilon_A X_A$$

όπου ϵ_A είναι το κλάσμα μεταβολής του όγκου του αέριου μίγματος βάσει της στοιχειομετρίας, εν προκειμένω, $\epsilon_A = (1 + 6 - 4) / 4 = 0.75$

Η συγκέντρωση θα βρεθεί με τη βοήθεια του νόμου τελείων αερίων που δεχόμαστε ότι ισχύει σε υψηλές θερμοκρασίες.

Απομένει να εκφραστεί ο χρόνος χώρου συναρτήσει του ζητούμενου όγκου.