

# Ομογενή Χημικά Συστήματα

1. Πειραματικός Προσδιορισμός  
Τάξης Αντιδράσεων
2. Συνεχείς Αντιδραστήρες

**(I)**

**Πειραματική Μελέτη Ρυθμού Αντίδρασης  
Μέθοδοι Λήψης και Ερμηνείας Δεδομένων**

**(II)**

**Τύποι Συνεχών Αντιδραστήρων:**

**Εμβολικής Ροής (PFR)**

**Αναδευόμενοι (CSTR)**

## Πειραματική Μελέτη Χημικής Κινητικής

Παραδοχή (συχνά εφαρμόσιμη):

$$R_i = K_n C_A^a C_B^b C_C^c \dots \quad a + b + c + \dots = n$$

Τρόπος εφαρμογής: μέθοδος περίσσειας ή απομονώσεως.  
Εστω ότι  $[B], [C], \dots \gg [A]$ . Τότε

$$R_i \approx K_n C_A^a C_B^{0b} C_C^{0c} \dots \approx K'_a C_A^a$$

Επιτρέπει προσδιορισμό τάξης χωριστά για κάθε συστατικό

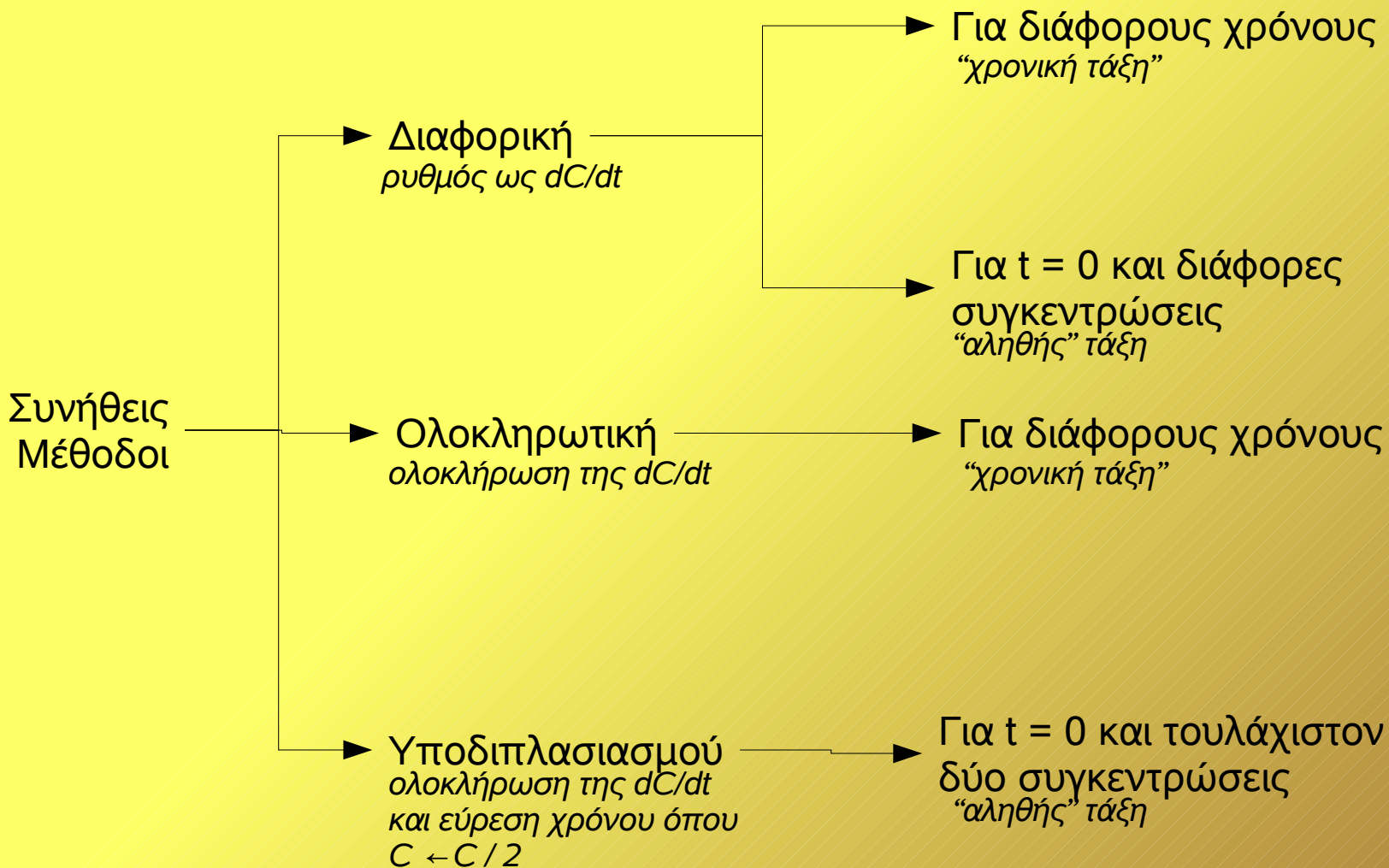
Λήψη μετρήσεων:

- για αέρια → μεταβολή πίεσης
- για υγρά → μεταβολή δείκτη διάθλασης
- μεταβολή απορρόφησης δεδομένου μήκους κύματος

κλπ

Γενικά: φυσικές ιδιότητες εξαρτώμενες από συγκέντρωση

## Πειραματική Μελέτη Χημικής Κινητικής



## Διαφορική Μέθοδος

Ένα πείραμα – πολλές χρονικές στιγμές

1) Αρχική συγκέντρωση  $C(t = 0) = C_0$ . Καταγράφουμε  $C_i = f(\tau_i)$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots$

2) Διαφορίζουμε γραφικά ή αριθμητικά. (Γώς;;;)  
Παράγωγος = ρυθμός (τι)

3) Από τη σχέση  $R_i \approx K'_a C_A^a$

λογαριθμίζοντας

$$\ln R_i = \ln K'_a + a \ln C_A$$

4) Από ανωτέρω γραμμική σχέση, τάξη  $a$  ως κλίση της ευθείας, γραφικά ή με ελάχιστα τετράγωνα. (Γώς;;;)  
→ Χρονική τάξη αντίδρασης  $n_t$

**Πρόβλημα:** τελικά ή ενδιάμεσα προϊόντα => θετική / αρνητική αυτοκατάλυση  
=> αλλοιώνουν παρατηρούμενη τάξη

## Διαφορική Μέθοδος

Πολλά πειράματα – αρχική χρονική στιγμή

1) Πολλά πειράματα για διάφορες αρχικές  $C_{i0} = C(t = 0)$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots$

2) Διαφορίζουμε γραφικά ή αριθμητικά.  
Παράγωγος = ρυθμός ( $t = 0$ )

3) Από τη σχέση  $R_i = K'_a C_A^a$

λογαριθμίζοντας

$$\ln R_i = \ln K'_a + a \ln C_A$$

4) Και πάλι, από ανωτέρω γραμμική σχέση, τάξη  $a$  ως κλίση της ευθείας.  
→ τάξη αντίδρασης ως προς συγκέντρωση  $n_C$

**Πλεονέκτημα:** δεν απαιτεί εφαρμογή μεθόδου περίσσειας

**Πρόβλημα** και με δύο παραλλαγές: δυσκολία ακριβούς προσδιορισμού  $dC/dt$

## Ολοκληρωτική Μέθοδος

Ένα πείραμα – πολλές χρονικές στιγμές

1) Αρχική συγκέντρωση  $C(t = 0) = C_0$ . Καταγράφουμε  $C_i = f(t_i)$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots$

2) Αντικαθιστούμε  $C_i$  σε ολοκληρωμένες μορφές εξισώσεων ρυθμού για τάξεις 0, 1, 2, ...  $n$  μέχρι να λάβουμε τιμή σταθεράς  $k$  μη εξαρτώμενη από  $i$   
Π.χ. για  $n$ -στή τάξη:

$$k_n = \frac{1}{(n-1)t_i} \frac{C_0^{n-1} - C_i^{n-1}}{(C_i C_0)^{n-1}}$$

πρέπει να βγαίνει περίπου ίδιο για κάθε  $i$ .

*Τι μέτρο σύγκρισης μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε;;; (τυπική απόκλιση...)*

3) Εναλλακτικά, γραφήματα παραστάσεων που για κάθε τάξη πρέπει να δίνουν ευθεία.

*Τι μέτρο σύγκρισης μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε;;; ( $R^2$ ...)*

**Πρόβλημα:** όπως και με διαφορική ενός πειράματος, χρονική τάξη μπορεί να διαφέρει από τάξη ως προς συγκέντρωση.

## Μέθοδος Χρόνου Υποδιπλασιασμού

1) Από

$$k_n = \frac{1}{(n-1)t_i} \frac{C_0^{n-1} - C_i^{n-1}}{(C_i C_0)^{n-1}}$$

βρίσκεται (πώς;;;) ότι

$$t_{1/2} = \frac{1}{(n-1)k_n} \frac{2^{n-1} - 1}{C_0^{n-1}}$$

και

$$\ln t_{1/2} = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_n} - (n-1) \ln C_0$$

2) Δύο τουλάχιστον πειράματα και μέτρηση χρόνου υποδιπλασιασμού της C.

3) Προσδιορισμός n από κλίση ευθείας.

*Καλύτερα δύο ή περισσότερα πειράματα;;;*

**Πρόβλημα;** Μπορεί, για μεγάλο  $t_{1/2}$ , αν χρονική τάξη διαφέρει από τάξη ως προς συγκέντρωση.



## Συνεχείς Αντιδραστήρες – Γενικές Έννοιες

**Χρόνος Παραμονής** Αντιδρώντων στον Αντιδραστήρα:

- ανάλογος όγκου αντιδραστήρα
- αντιστρόφως ανάλογος ταχύτητας παροχής τροφοδοσίας

Χαρακτηριστικά μεγέθη:

**Χρόνος Χώρου Αντιδραστήρα:**

όγκος αντιδραστήρα    πυκνότητα παροχής

$$t_F = \frac{V_R}{Q_0} = \frac{V_R \rho_F}{F_t}$$

όγκος παροχής

**Ταχύτητα Χώρου Αντιδραστήρα:**

$$u_F = \frac{1}{t_F} = \frac{Q_0}{V_R} = \frac{F_t}{V_R \rho_F}$$

όγκος αντιδραστήρα    πυκνότητα παροχής

ΧΧΑ: πόσο χρόνο θέλει για να γεμίσει· μικρός ΧΧΑ => μικρός  $V_R$

ΤΧΑ: πόσοι “όγκοι αντιδραστήρα” εισέρχονται στη μονάδα του χρόνου

## Συνεχείς Αντιδραστήρες – Γενικές Έννοιες

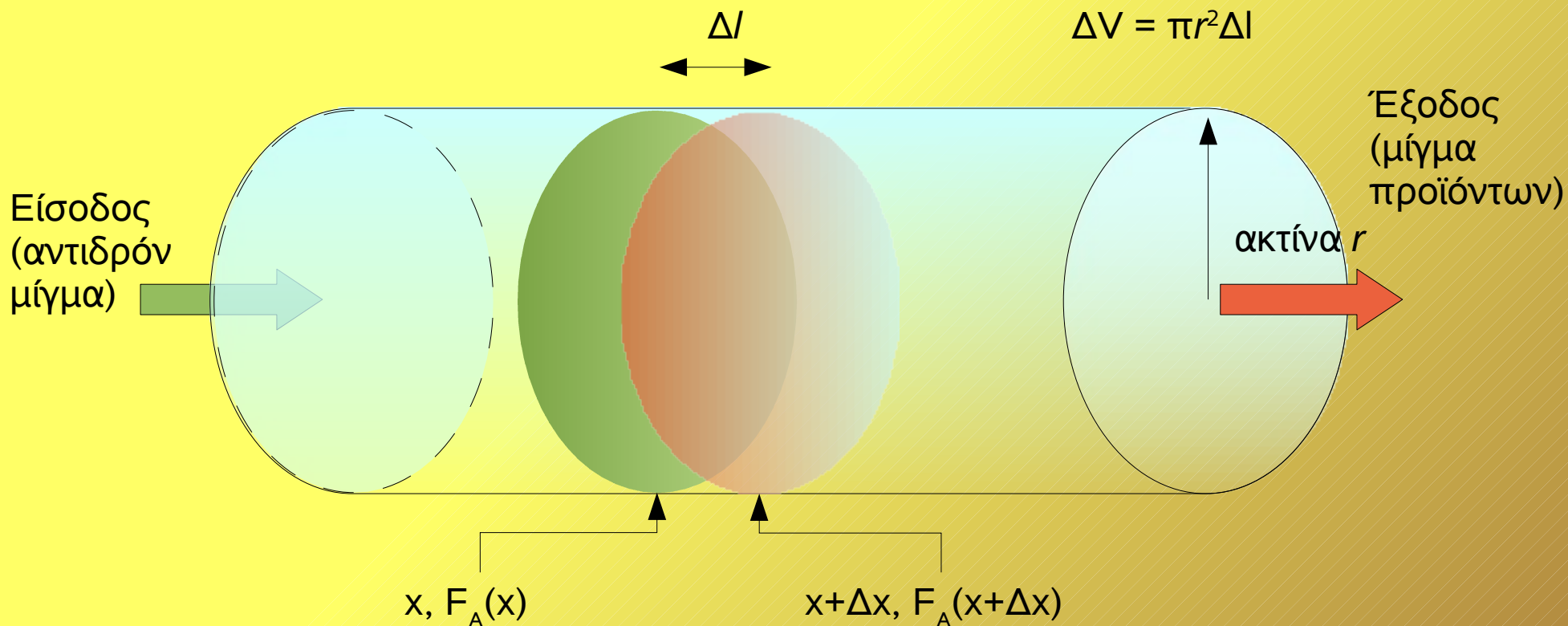
Χρόνος Παραμονής Στοιχειώδους Τμήματος  $\Delta V$  της Παροχής.

- Η πλέον εξιδανικευμένη περίπτωση:  
Εμβολική ροή χωρίς ανάμιξη ή διάχυση => ίδιος ΧΠ για κάθε  $\Delta V$ .
- Στην πράξη: **κατανομή** με μέση τιμή κοντά στον ΧΧΑ

Αιτίες:

- **μεταβολές P και T**
- **μεταβολή πυκνότητας** με πρόοδο αντίδρασης
- για αέρια: **μεταβολή των mol** με την αντίδραση
- **κινητική**: ταχεία αντίδραση ελαττώνει απαιτούμενο ΧΠ

### Αντιδραστήρες Εμβολικής Ροής



**Ορισμός:** Κύλινδρος με συνεχή είσοδο και έξοδο και μετατροπή κατά τη διαδρομή. Ο στοιχειώδης όγκος  $\Delta V$  κινείται σαν έμβολο χωρίς αξονική/ακτινική διάχυση.

## Αντιδραστήρες Εμβολικής Ροής

Ισοζύγιο μάζας.

Έστω μετατροπή  $x$  στη διαφορική “φέτα”. Τότε:

$$F_A(x) = F_{A,0}(1-x)$$

$$F_A(x + \Delta x) = F_{A,0}(1-x - \Delta x)$$

και

$$F_{A,0}(1-x) - F_{A,0}(1-x - \Delta x) = R \Delta V_R$$

Για  $\Delta \rightarrow d$

$$F_{A,0} dx = R dV_R \Rightarrow V_R = F_{A,0} \int_0^x \frac{dx}{R}$$

(εξίσωση σχεδιασμού για PFR)

## Αντιδραστήρες Εμβολικής Ροής

Χρόνοι Παραμονής: .

- Σταθερός όγκος και πυκνότητα => ΧΠ = ΧΧΑ

$$\bar{\tau} = t_F$$

- Μεταβολή όγκου (αέρια + μεταβολή των mol) και πυκνότητας =>  
μέσος ΧΠ ≠ ΧΧΑ

$$\text{ΧΠ: } \bar{\tau} = F_A^0 \int_0^x \frac{dx}{R(x) V F_t} = C_A^0 \int_0^x \frac{dx}{R(x)(1 + \delta x)}$$

$$\text{ΧΧΑ: } t_F = C_A^0 \int_0^x \frac{dx}{R(x)}$$

**Προσοχή!** εξαρτάται  
από τη μετατροπή!

όπου

ειδικός όγκος αερίου

$$V = 1/\rho_F$$

κλάσμα μεταβολής mol

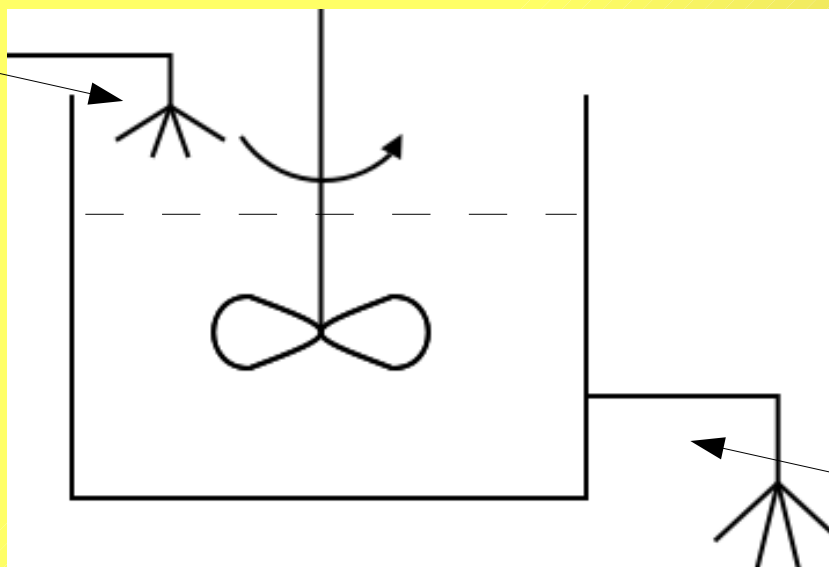
$$\delta = \frac{V(x=1) - V(x=0)}{V(x=0)} = \frac{n_t(x=1) - n_t(x=0)}{n_t(x=0)}$$

**Παρατήρηση:** έκφραση για ΧΧΑ ίδια με χρόνο λειτουργίας Ασυνεχούς. Άρα έχουν ίδιο όγκο για δεδομένη μετατροπή,  $x$ .

## Αναδευόμενοι Αντιδραστήρες

### Ορισμός

Είσοδος  
παροχή =  $F_{A,1}$   
μετατροπή =  $x_1$



Έξοδος:  
παροχή =  $F_{A,2}$   
μετατροπή =  $x_2$

Όγκος αντιδραστήρα =  $V_R$

## Αναδευόμενοι Αντιδραστήρες

**Ισοζύγιο:**

Είσοδος = Έξοδος + Μετατροπή:  $F_{A,1} = F_{A,2} + R V_R$

ή 
$$F_{A,0}(1 - x_1) = F_{A,0}(1 - x_2) + R V_R$$

άρα 
$$V_R = \frac{x_2 - x_1}{R}$$

(γενική εξίσωση σχεδιασμού για αναδευόμενο αντιδραστήρα)

Παρατηρήσεις:

1) Υποθέσαμε αρχική μετατροπή  $x_1 \neq 0$  για την περίπτωση συστοιχίας αναδευομένων αντιδραστήρων.

2)  $R = \underline{\text{σταθερή}}$ , αναφερόμενη στις συνθήκες εξόδου από τον αντιδραστήρα.

Γιατί;;;

Λόγω παραδοχής: ανάδευση => ομογενοποίηση => παντού ίδια ταχύτητα.  
(ιδανική κατάσταση: ποτέ δεν ισχύει απόλυτα)

## Αναδευόμενοι Αντιδραστήρες

**Χρόνοι Παραμονής:**

ΧΧΑ: 
$$t_F = \frac{V_R}{Q_0} = \frac{C_A^0 (x_2 - x_1)}{R}$$

Υγρά (ασυμπίεστα) => 
$$t_F = \frac{V_R}{Q_0} = \frac{C_A^1 - C_A^2}{R}$$

Στροβιλώδης ροή => **κατανομή** των ΧΠ των στοιχειωδών όγκων.

Μέσος ΧΠ: 
$$\bar{\tau} = \frac{V_R}{Q(1 + \delta x)}$$

**Άρα:** για υγρή φάση ( $\delta = 0$ ) : ΧΧΑ = μέσος ΧΠ

Υπενθύμιση:

$R = \underline{\text{σταθερός}}$ , αναφερόμενη στις συνθήκες εξόδου από τον αντιδραστήρα.



## Σύγκριση PFR και CSTR

### PFR:

$R = R(x) \Rightarrow$  μειώνεται  $\Rightarrow 1/R$  αυξάνεται με το  $x$ .  
(ο ρυθμός αναφέρεται σε συστατικό που καταναλώνεται)

### CSTR:

$R =$  σταθερή, τιμή συνθηκών εξόδου (παραδοχή).

Άρα:

για ίδια μετατροπή  $x_1 \rightarrow x_2$ , ισχύει:

$$\left(\frac{1}{R}\right)_{\text{PFR}} \leq \left(\frac{1}{R}\right)_{\text{CSTR}} = \left(\frac{1}{R(x_2)}\right) = \max$$

Από σχέσεις:

$$V_{R, \text{PFR}} = F_{A,0} \int_0^x \frac{dx}{R} \quad \text{και} \quad V_{R, \text{CSTR}} = \frac{x_2 - x_1}{R}$$

$$\Rightarrow \frac{V_{R, \text{CSTR}}}{V_{R, \text{PFR}}} > 1, \text{ πάντα.}$$

Ο λόγος αυξάνει με την ολική μετατροπή και την τάξη της αντίδρασης. Γιατί;;  
Πιο απότομη καμπύλη  $1/R$ .

“Φυσική” εξήγηση: ανάδευση, ομογενοποίηση, εξάρτηση  $R$  από  $x_2$ .

Βελτίωση: συστοιχία CSTR απαιτεί μικρότερο ολικό όγκο για ίδια μετατροπή.