

Εισαγωγή στις Ετερογενείς Χημικές Αντιδράσεις

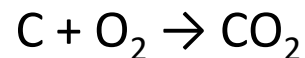
Στα ετερογενή συστήματα υπάρχουν δύο παράγοντες, οι οποίοι περιπλέκουν την ανάλυση και την περιγραφή τους, και οι οποίοι πρέπει να ληφθούν υπόψη επιπλέον αυτών που εξετάζονται στα ομογενή συστήματα. Καταρχήν έχουμε την **πολυπλοκότητα της έκφρασης του ρυθμού** (ταχύτητας) και κατά δεύτερο λόγο την **πολυπλοκότητα του τρόπου επαφής** των διεφασικών συστημάτων.

Οι περιπλοκές της εξίσωσης ρυθμού. Εφόσον στο σύστημα είναι παρούσες περισσότερες από μία φάσεις, η κίνηση της ύλης από φάση σε φάση πρέπει να περιληφθεί στην εξίσωση του ρυθμού. Έτσι, η έκφραση του ρυθμού, εκτός του όρου της **χημικής αντίδρασης**, θα περιλαμβάνει γενικά και τους όρους **μεταφοράς μάζας**. Οι όροι της μεταφοράς μάζας είναι διαφορετικής μορφής και πλήθους στα διάφορα είδη ετερογενών συστημάτων. Έτσι καμιά έκφραση ρυθμού δεν έχει γενική εφαρμογή.

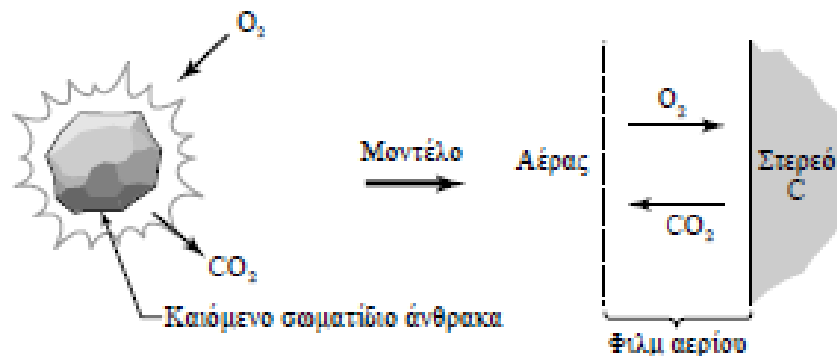
Εισαγωγή στις Ετερογενείς Χημικές Αντιδράσεις

Η ΚΑΥΣΗ ΕΝΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΑΕΡΑ

Να περιγράψετε πόσες βαθμίδες (βήματα) ρυθμού εμπλέκονται στην αντίδραση:



αγνοώντας τον πιθανό σχηματισμό CO.

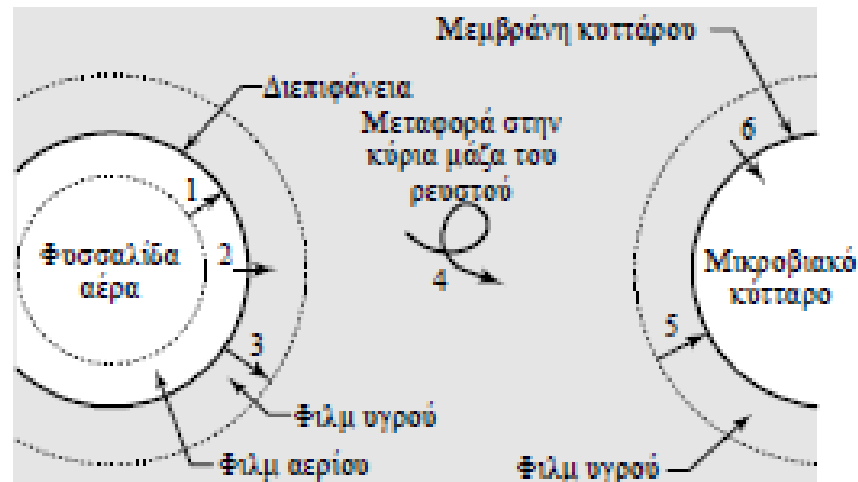


Από το σχήμα παρατηρούμε ότι στη διεργασία εμπλέκονται δύο βαθμίδες, ή βήματα, σε σειρά : **μεταφορά μάζας του οξυγόνου** προς την επιφάνεια ακολουθούμενη από **αντίδραση στην επιφάνεια** του σωματιδίου.

Εισαγωγή στις Ετερογενείς Χημικές Αντιδράσεις

ΑΕΡΟΒΙΑ ΖΥΜΩΣΗ

Να περιγράψετε πόσες βαθμίδες ρυθμού εμπλέκονται όταν αέρας διέρχεται με μορφή φυσαλίδων μέσα από δοχείο που περιέχει υγρό, στο οποίο είναι διεσπαρμένα μικρόβια τα οποία απορροφούν αέρα για την παραγωγή προϊόντων.



Στο σχήμα βλέπουμε ότι υπάρχουν μέχρι επτά πιθανές βαθμίδες αντίστασης και μόνο μία περιλαμβάνει χημική αντίδραση. Το πόσες βαθμίδες θα επιλέξουμε να λάβουμε υπόψη μας εξαρτάται από την προσωπική μας επιλογή και την εκάστοτε κατάσταση.

Εισαγωγή στις Ετερογενείς Χημικές Αντιδράσεις

Για να προκύψει μια γενική έκφραση του ρυθμού, εκφράζουμε κάθε ιδιαίτερη βαθμίδα αυτού ανηγμένη στην ίδια βάση (ανά μονάδα επιφάνειας καιόμενου σωματιδίου, ανά μονάδα όγκου του ζυμωτήρα, ανά μονάδα όγκου των κυττάρων, κ.λ.π.)

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{αντιδρώντα moles A}}{\text{όγκος του υγρού στον αντιδραστήρα} \cdot \text{χρόνο}}$$

$$-r_A' = -\frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{αντιδρώντα moles A}}{\text{μάζα στερεού} \cdot \text{χρόνο}}$$

$$-r_A'' = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{αντιδρώντα moles A}}{\text{διφασική επιφάνεια} \cdot \text{χρόνο}}$$

Εισαγωγή στις Ετερογενείς Χημικές Αντιδράσεις

Γράφουμε όλες τις βαθμίδες, αφενός μεταφοράς μάζας και αφετέρου αντίδρασης, στην ίδια μορφή ρυθμού και κατόπιν τις συνδυάζουμε.

$$\frac{\text{αντιδρώντα moles A}}{\text{χρόνο}} = (-r_A)V = (-r'_A)W = (-r''_A)S$$

$$r_A = \frac{W}{V} r'_A, \quad r''_A = \frac{V}{S} r_A, \quad r'_A = \frac{S}{W} r''_A$$

Αν οι βαθμίδες είναι σε σειρά, όπως στα Παραδείγματα

$$r_{\text{συνολικό}} = r_1 = r_2 = r_3$$

Αν τα βήματα είναι παράλληλα

$$r_{\text{συνολικό}} = r_1 + r_2$$

Εισαγωγή στις Ετερογενείς Χημικές Αντιδράσεις

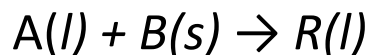
Αν όλες οι βαθμίδες εξαρτώνται γραμμικά από τη συγκέντρωση, τότε είναι εύκολο να συνδυασθούν. Αν όμως κάποια από τις βαθμίδες εμφανίζει μη γραμμική εξάρτηση, τότε θα προκύψει μία μάλλον πολύπλοκη συνολική έκφραση του ρυθμού. Συνεπώς, συνήθως προσπαθούμε να παρακάμψουμε με κάποιο τρόπο τη μη γραμμική βαθμίδα. Πιθανώς η πλέον εύχρηστη μέθοδος είναι η προσέγγιση της καμπύλης r_A ως προς C_A με μία πρώτης τάξεως εξίσωση.

Ένα άλλο σημείο: συνδυάζοντας ρυθμούς, συνήθως δεν γνωρίζουμε τη συγκέντρωση των συστατικών στις ενδιάμεσες καταστάσεις. Τις συγκεντρώσεις αυτές τις απαλείφουμε κατά το συνδυασμό των ρυθμών.

Εισαγωγή στις Ετερογενείς Χημικές Αντιδράσεις

ΣΥΝΟΛΙΚΟΣ ΡΥΘΜΟΣ ΓΙΑ ΜΙΑ ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ

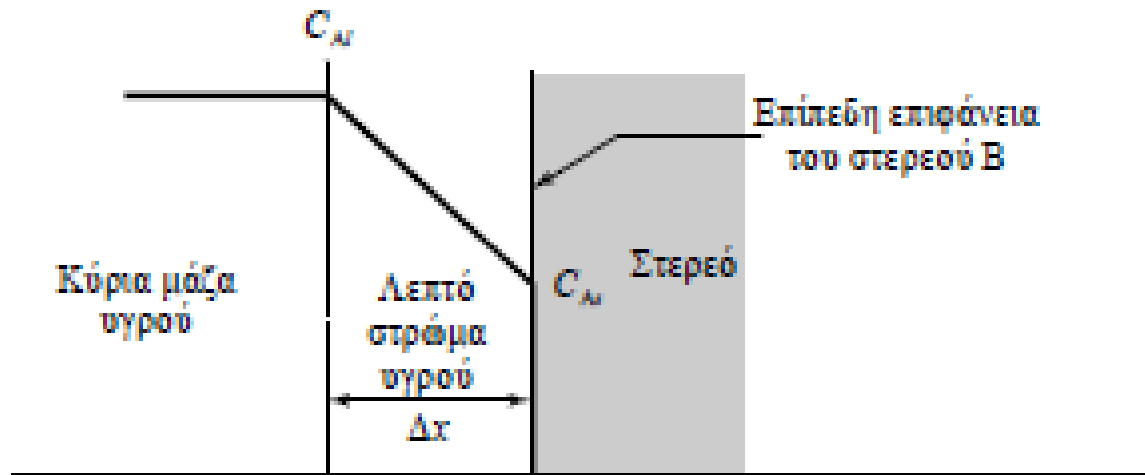
Μια ουσία A ευρισκόμενη σε αραιό διάλυμα διαχέεται μέσα από στάσιμο υγρό στρώμα προς μία επίπεδη επιφάνεια, η οποία αποτελείται από ένα στερεό B. Εκεί αντιδρά προς παραγωγή R το οποίο διαχέεται αντίστροφα προς την κύρια μάζα του ρευστού. Αναπτύξτε τη συνολική έκφραση του ρυθμού για την αντίδραση υγρού/στερεού.



η οποία λαμβάνει χώρα πάνω στην επίπεδη επιφάνεια.

Εισαγωγή στις Ετερογενείς Χημικές Αντιδράσεις

ΣΥΝΟΛΙΚΟΣ ΡΥΘΜΟΣ ΓΙΑ ΜΙΑ ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ



Ο ρυθμός μεταφοράς του Α προς την επιφάνεια με διάχυση είναι :

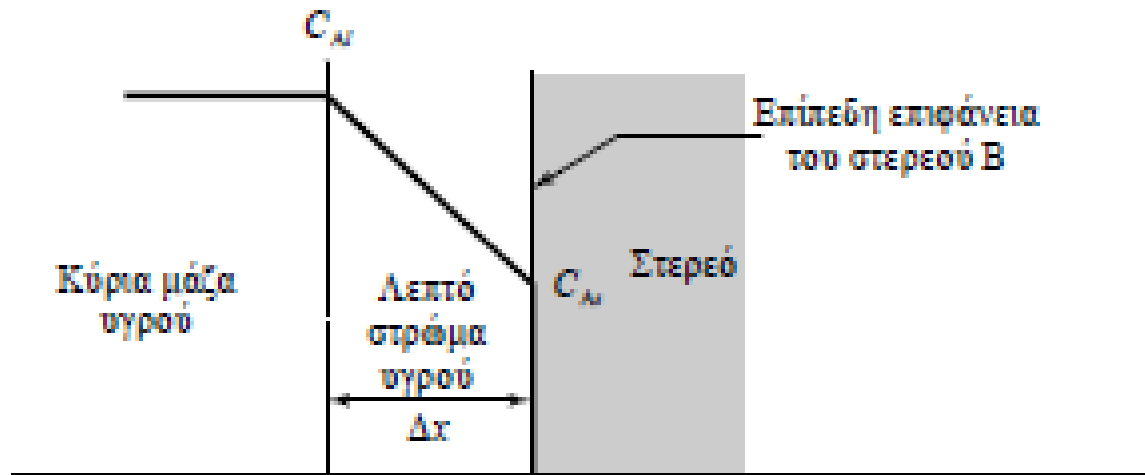
$$r_{A1}'' = \frac{D}{\Delta x} (C_{A1} - C_{As}) = k_l (C_{A1} - C_{As})$$

Η αντίδραση είναι πρώτης τάξης ως προς το Α. Έτσι ανά μονάδα επιφάνειας ο ρυθμός θα είναι:

$$r_{A2}'' = \frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = k'' C_{As}$$

Εισαγωγή στις Ετερογενείς Χημικές Αντιδράσεις

ΣΥΝΟΛΙΚΟΣ ΡΥΘΜΟΣ ΓΙΑ ΜΙΑ ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ



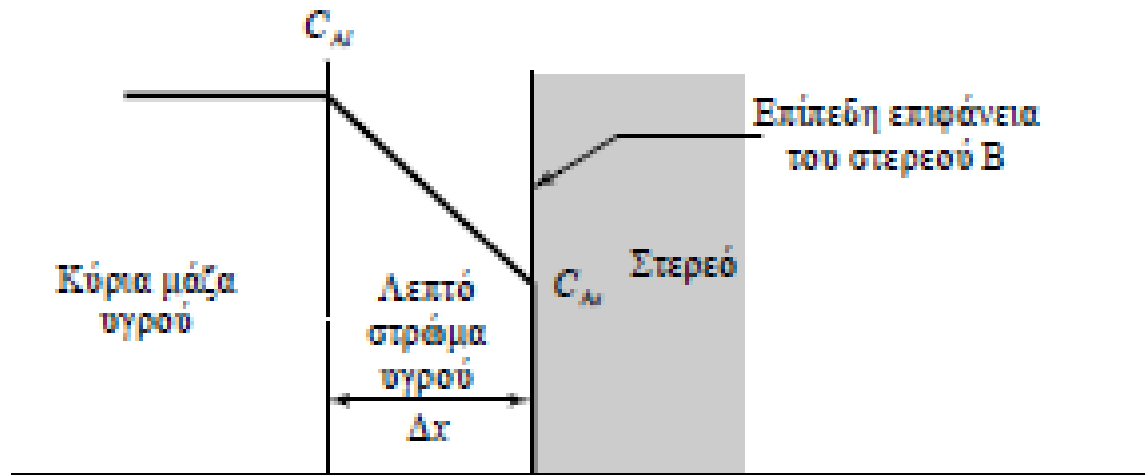
Στη μόνιμη κατάσταση, ο ρυθμός ροής προς την επιφάνεια θα είναι ίσος με το ρυθμό αντίδρασης επάνω σε αυτήν (βαθμίδες σε σειρά). Έτσι,

$$r_{A1}'' = r_{A2}'' \longrightarrow k_l (C_{A1} - C_{Ai}) = k'' C_{As} \longrightarrow C_{As} = \frac{k_l}{k_l + k''} C_{A1}$$

$$r_{A1}'' = r_{A2}'' = r_A'' = -\frac{1}{\frac{1}{k_l} + \frac{1}{k''}} C_{A1} = -k_{\text{συνολικό}} C_{A1}, \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$$

Εισαγωγή στις Ετερογενείς Χημικές Αντιδράσεις

ΣΥΝΟΛΙΚΟΣ ΡΥΘΜΟΣ ΣΕ ΜΙΑ ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ



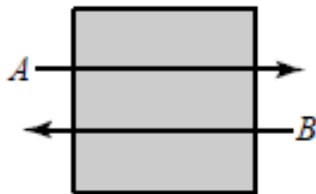
$$r_{A2}'' = k'' C_A^2 \quad \longrightarrow \quad -r_A'' = -r_{A1}'' = -r_{A2}'' = \frac{k_l}{2k''} (2k'' C_{Ai} + k_l - \sqrt{k_l^2 + 4k'' k_l C_{Ai}}), \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$$

Πρότυπα επαφής διφασικών συστημάτων

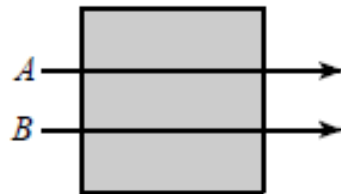
- ✓ Υπάρχουν διάφοροι τρόποι με τους οποίους μπορούν να έλθουν σε επαφή δύο φάσεις και για τον καθένα από αυτούς θα υπάρχει μια και μοναδική εξίσωση σχεδιασμού.
- ✓ Εξισώσεις σχεδιασμού για τα ιδανικά πρότυπα ροής μπορούν να αναπτυχθούν δίχως μεγάλες δυσκολίες.
- ✓ Όταν όμως η πραγματική ροή αποκλίνει σημαντικά από τα ιδανικά πρότυπα, η κατάσταση γίνεται πολύπλοκη και μπορούμε να εφαρμόσουμε μια από τις δύο προσεγγίσεις: είτε **αναπτύσσουμε μοντέλα που να περιγράφουν ικανοποιητικά την πραγματική ροή**, είτε **υπολογίζουμε την συμπεριφορά με ιδανικά πρότυπα** τα οποία «περικλείουν» ως όρια την πραγματική ροή.

Πρότυπα επαφής διφασικών συστημάτων

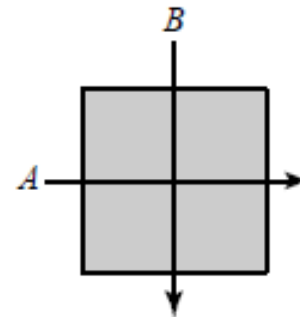
Ευτυχώς, οι περισσότεροι πραγματικοί αντιδραστήρες για ετερογενή συστήματα μπορούν να προσεγγισθούν ικανοποιητικά με ένα από τα παρακάτω πέντε πρότυπα ιδανικής ροής:



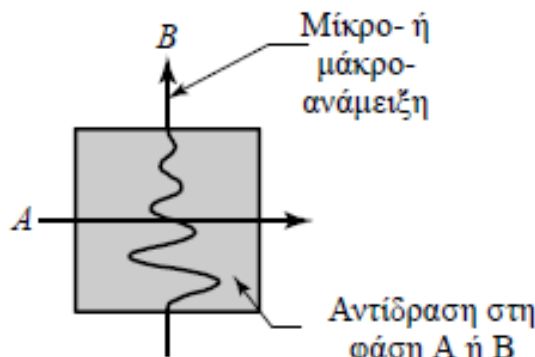
Εμβολ. Ροή A/Εμβολ. ροή B
Αντιρροή



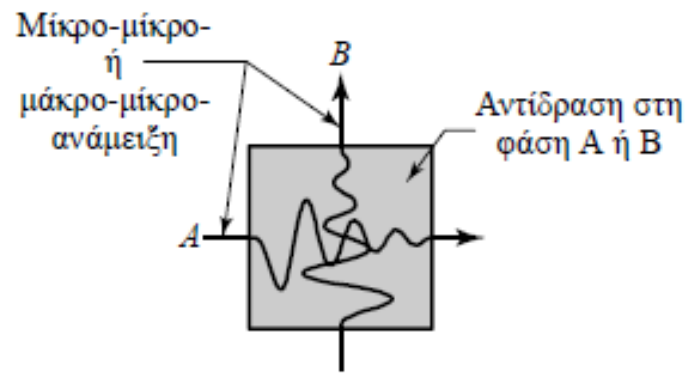
Εμβολ. ροή A/Εμβολ. ροή B
Ομορροή



Εμβολ. ροή A/Εμβολ. ροή B
Διασταυρούμενη ροή



Εμολική ροή A/Αναμειγμένη ροή B
(δύο περιπτώσεις)



Αναμειγμένη ροή A/Αναμειγμένη ροή B
(δύο περιπτώσεις)

Σκέψεις σχετικά με τη Μοντελοποίηση της Ροής

- ✓ Κατά το σχεδιασμό αντιδραστήρων και την κλιμάκωση μεγέθους είναι απαραίτητο να επιλέξουμε ένα μοντέλο ροής, το οποίο να αντιπροσωπεύει τη συσκευή μας σε ικανοποιητικό βαθμό.
- ✓ Ένα απλό λογικό μοντέλο είναι πολύ καλύτερο από ένα ακριβές και λεπτομερειακό μοντέλο, το οποίο δεν αντιπροσωπεύει τον πραγματικό τρόπο επαφής. Συχνά η επιλογή ενός καλού μοντέλου ροής και η γνώση για το πώς το πρότυπο ροής μεταβάλλεται με την κλιμάκωση μεγέθους, κρίνει και το γεγονός εάν το τελικό αποτέλεσμα είναι επιτυχημένο ή αποτυχημένο.

Άσκηση

Αέριο αντιδρών A διαχέεται μέσω αέριας λεπτής στοιβάδας και αντιδρά στην επιφάνεια στερεού σύμφωνα με τον ακόλουθο αντιστρεπτό ρυθμό πρώτης τάξης,

$$-r_A'' = k'' (C_{As} - C_{Ae})$$

όπου C_{Ae} είναι η συγκέντρωση του A σε ισορροπία με τη στερεή επιφάνεια. Αναπτύξτε μία έκφραση για το ρυθμό αντίδρασης του A που να περιλαμβάνει τις βαθμίδες μεταφοράς μάζας και αντίδρασης.