



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα **ΠΠ**

ΤΙΤΛΟΣ ΜΑΘΗΜΑΤΟΣ: **ΧΗΜΙΚΕΣ & ΒΙΟΧΗΜΙΚΕΣ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ**

ΕΝΟΤΗΤΑ: 1^ο Μέρος

ΟΝΟΜΑ ΚΑΘΗΓΗΤΗ: **ΑΘΑΝΑΣΙΑ ΤΕΚΕΡΛΕΚΟΠΟΥΛΟΥ**

ΤΜΗΜΑ: Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών
Πόρων

ΑΓΡΙΝΙΟ

Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Πατρών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

ΑΘΑΝΑΣΙΑ ΤΕΚΕΡΛΕΚΟΠΟΥΛΟΥ

Λέκτορας

του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος
& Φυσικών Πόρων

 26410 74204

 atekerle@upatras.gr

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Βασικές διεργασίες στη φύση

Φυσικές

Οι “περιφερειακές” διεργασίες που προηγούνται ή έπονται της χημικής διεργασίας είναι οι φυσικές διεργασίες

Ο χειρισμός και η ανάμιξη των αντιδρώντων κι ο διαχωρισμός και καθαρισμός των προϊόντων περιλαμβάνουν φυσικές αλλαγές.

Χημικές

Είναι οι διεργασίες όπου λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις κάθε είδους και είναι αντικείμενο μελέτης της τεχνολογίας χημικών αντιδραστήρων και διεργασιών.

Οι αντιδραστήρες μπορεί να είναι μικρά δοχεία ανάμιξης ή ακόμη και αγωγοί αρκετών εκατοντάδων μέτρων.

Βιοχημικές

Είναι η μελέτη των χημικών διεργασιών που πραγματοποιούνται σε ή από ζωντανούς οργανισμούς, καθώς και των ουσιών που περιλαμβάνουν (αλλά όχι μόνο) τη λεγόμενη «ζωντανή ύλη».

ΣΤΟΧΟΣ ΤΟΥ ΜΑΘΗΜΑΤΟΣ

- **Στόχος του μαθήματος είναι να δώσει στους φοιτητές την απαραίτητη τεχνογνωσία για το σχεδιασμό και τη λειτουργία ενός χημικού αντιδραστήρα.**
- **Προϋπόθεση είναι η γνώση:**
 - **των ρυθμών των φυσικών και χημικών διεργασιών καθώς και οι αρχές που διέπουν τις διεργασίες όπως**
 - **Μεταφορά μάζας**
 - **Μεταφορά ενέργειας**

Σχεδιασμός Χημικού αντιδραστήρα

Περιγραφή- Ανάλυση

Συνίσταται στην απάντηση των ακόλουθων ερωτημάτων:

- Ποιες αντιδράσεις θα επιτελούνται στον αντιδραστήρα;
- Τι είδους κινητικά μοντέλα απαιτούνται για να περιγράψουν την ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων;
- Ποιος θα είναι ο τύπος του αντιδραστήρα;
- Ποιο θα είναι το μέγεθος του;
- Ποιος θα είναι ο τρόπος λειτουργίας του;
- Ποιες θα είναι οι συνθήκες λειτουργίας του (P, T κλπ);
- Ποιες είναι οι ενεργειακές απαιτήσεις της διεργασίας;
- Ποιες θα είναι οι παροχές των ρευστών;
- Πως θα γίνει πιο επικερδής ο σχεδιασμός; (ανάλυση κόστους)

Ο σχεδιασμός των χημικών αντιδραστήρων απαιτεί πληροφόρηση, γνώση και εμπειρία από μια ποικιλία επιστημονικών περιοχών όπως:

- Χημική κινητική
- Θερμοδυναμική
- Μηχανική των ρευστών
- Μεταφορά μάζας
- Μεταφορά θερμότητας
- Αριθμητική Ανάλυση
- Οικονομική Ανάλυση κ.τ.λ

Φυσικοχημικά μεγέθη και μετρήσεις

- Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία είναι μία εξαιρετικής σημασίας μεταβλητή.

Οι εξισώσεις χημικών αντιδράσεων καθώς επίσης και τα φυσικά χαρακτηριστικά των ουσιών που συμμετέχουν σε αυτές, εξαρτώνται από τη θερμοκρασία

Κάθε ουσία περιέχει μόρια με μεγάλη διακύμανση κινητικής ενέργειας. Η θερμοκρασία είναι ένα μέγεθος, που είναι ανάλογο της τιμής των μορφών κινητικής ενέργειας. Όταν προστεθεί σε ένα σώμα θερμότητα, είναι μία ενέργεια που αυξάνει την κινητική ενέργεια, εξαρτώμενη από την αραίωση των μορίων. Η θερμότητα είναι ενέργεια που μεταφέρεται με τη μεταβολή της θερμοκρασίας.

- Η εκατονταβάθμια κλίμακα °C ορίζεται από το 0 °C που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία του παγωμένου καθαρού νερού και το 100 °C που αντιστοιχεί στο σημείο βρασμού του νερού υπό ατμοσφαιρική πίεση.

- Η απόλυτη εκατονταβάθμια κλίμακα ονομάζεται κλίμακα Kelvin και συσχετίζεται με αυτήν των °C με τη σχέση:

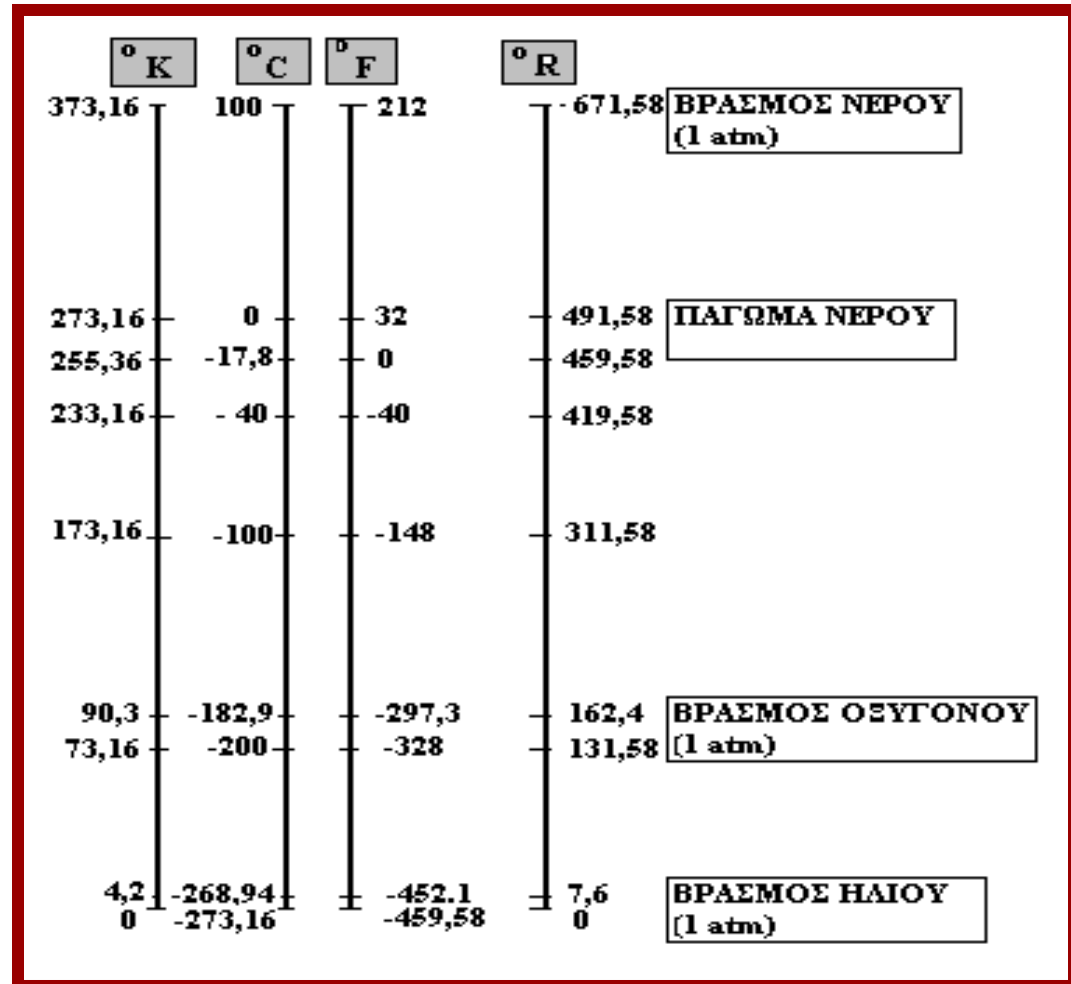
$$T(^{\circ}\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,16$$

- Η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin ισούται με την θερμοκρασία σε βαθμούς °C συν 273,16(περίπου 273). Η θερμοκρασία των 0 °K καλείται απόλυτο μηδέν.

- Η κλίμακα Fahrenheit αρχικά βασίστηκε στην θερμοκρασία πήξης του διαλύματος χλωριούχου αμμωνίου (0 °F) και στην τιμή θερμοκρασίας του ανθρώπινου σώματος (96°F). Σήμερα η κλίμακα Fahrenheit ορίζεται βασισμένη στο σημείο πήξης του νερού στους 32°F και στο σημείο βρασμού του νερού (212°F). Ανάλογα, η κλίμακα της απόλυτης θερμοκρασίας μπορεί να οριστεί σε βαθμούς Rankine:

$$T (^{\circ}\text{R})=T (^{\circ}\text{F}) + 459,69 \quad \text{ή} \quad \Delta T(^{\circ}\text{F}) = 1,8 \Delta T(^{\circ}\text{C})$$

Σύγκριση μεταξύ
θερμοκρασιακών κλιμάκων.



Πίεση

- Η πίεση στα όρια ενός υλικού ορίζεται ως η μέση δύναμη που εξασκείται ανά μονάδα επιφανείας του ορίου και προκύπτει από τις επαναλαμβανόμενες συγκρούσεις των μορίων του υλικού με το όριο.

Τα μόρια ενός αερίου σε ένα κλειστό δοχείο συγκρούονται με τα τοιχώματα του δοχείου εξασκώντας μία δύναμη. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, τα μόρια κινούνται πιο γρήγορα και μία δύναμη μεγαλύτερη εξασκείται στα τοιχώματα του δοχείου από τα μόρια. Έτσι λοιπόν η πίεση αυξάνεται. Σε ίδια θερμοκρασία, εάν ο όγκος του δοχείου μειωθεί τα μόρια θα είναι πιο κοντά και θα συγκρούονται πιο συχνά μεταξύ τους και με τα τοιχώματα του δοχείου.

- Τα μανόμετρα μετρούν την σχετική πίεση που είναι η διαφορά μεταξύ της πραγματικής και της ατμοσφαιρικής πίεσης. Η απόλυτη πίεση δίνεται από την σχέση:

$$P_{\text{απόλυτη}} = P_{\text{σχετική}} + P_{\text{ατμοσφαιρική}}$$

- Η ατμοσφαιρική πίεση ορίζεται σαν την πίεση που εξασκείται από την στήλη του υδραργύρου ύψους 760 mm στους 0 °C. Αυτή η πίεση ορίζεται σαν 1 atm και ισούται με 14.7 psi.

- Πυκνότητα
- Η πυκνότητα ενός υλικού ορίζεται ως η μάζα που περιέχεται ανά μονάδα όγκου του υλικού και έχει διαστάσεις M/L^3 και μονάδες g/cm^3 .
- Οι πυκνότητες των αερίων, των υγρών και των στερεών μεταβάλλονται με την θερμοκρασία και πίεση. Η μεγαλύτερη πυκνότητα του νερού είναι στους $3,98^\circ C$ όπου : $d=0,999973 g/cm^3 = 1,000000 g/ml$

- Συγκέντρωση
- Η συγκέντρωση C , είναι ο λόγος της μάζας ενός συστατικού προς το συνολικό όγκο του μίγματος και έχει διαστάσεις M/L^3 .
- Τυπικές μονάδες είναι, g/lt , $moles/lt$, lb/ft^3 . Επειδή ο συνολικός όγκος ενός μίγματος συγκεκριμένης μάζας μεταβάλλεται με την θερμοκρασία, οι συγκεντρώσεις είναι εξαρτώμενες από τη θερμοκρασία.

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Η χημική κινητική αφορά στη μελέτη του ρυθμού και του μηχανισμού διαμέσου του οποίου ένα χημικό είδος μετατρέπεται σε ένα άλλο.

- Ρυθμός: Η μάζα σε moles ενός προϊόντος που παράγεται ή ενός αντιδρώντος που καταναλώνεται ανά μονάδα χρόνου.
- Μηχανισμός: Η ακολουθία χημικών γεγονότων σε ατομική κλίμακα, το συνολικό αποτέλεσμα των οποίων παράγει τη χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα.

Ρυθμός ομογενών αντιδράσεων

- Η αντίδραση είναι ομογενής εάν λαμβάνει χώρα μόνο σε μια φάση.
- Παραδοχές:
 - A) η συγκέντρωση ενός αντιδρώντος ή προϊόντος, καθώς και η θερμοκρασία, είναι ίδιες σε όλα τα σημεία του αντιδρώντος μίγματος (πλήρη ανάμιξη).
 - B) οι συγκεντρώσεις μεταβάλλονται μόνο εξαιτίας της αντίδρασης.

ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Ταχύτητα αντίδρασης είναι ο ρυθμός με τον οποίο ένα χημικό είδος καταναλώνεται ή σχηματίζεται ανά μονάδα όγκου και μπορεί να εκφραστεί ως **ταχύτητα εξαφάνισης/ κατανάλωσης** ενός αντιδρώντος ή **ταχύτητα σχηματισμού** ενός προϊόντος.

$$r_A = \frac{1}{V} * \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{moles του A που παράγονται ή καταναλώνονται}}{(\text{μονάδα όγκου}) * (\text{μονάδα χρόνου})} = \frac{dC_A}{dt}$$

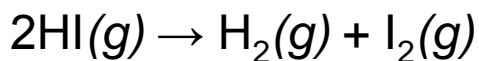
Παράδειγμα:



- r_A : ταχύτητα εξαφάνισης του A ανά μονάδα όγκου
- r_B : ταχύτητα σχηματισμού του B ανά μονάδα όγκου

Ταχύτητα αντίδρασης

Ας πάρουμε για παράδειγμα την αντίδραση:

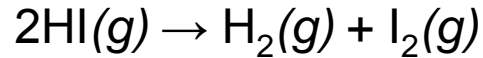


Ο ταχύτητα διάσπασης του HI (ή καλύτερα ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του HI) δίνεται από τη σχέση:

$$v_{\text{HI}} = \frac{\text{-(μεταβολή συγκέντρωσης HI)}}{\text{αντίστοιχο χρόνο}} = \frac{-\Delta[\text{HI}]}{\Delta t}$$

Το αρνητικό πρόσημο εισάγεται, ώστε ο ταχύτητα διάσπασης, δηλαδή ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του HI, να πάρει θετικές τιμές.

$$\Delta[\text{HI}] = [\text{HI}]_{\text{τελ}} - [\text{HI}]_{\text{αρχ}} < 0 \quad \text{και} \quad \frac{-\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} > 0$$



Στην ίδια αντίδραση ο ταχύτητα σχηματισμού του H_2 και του I_2 (ή καλύτερα ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης των H_2 και I_2) είναι:

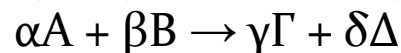
$$v_{\text{H}_2} = v_{\text{I}_2} = \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t}$$

Σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της παραπάνω χημικής εξίσωσης, αν σε χρονικό διάστημα Δt αντιδράσουν χ mol HI σχηματίζονται $\chi/2$ mol H_2 και $\chi/2$ mol I_2 . Έτσι, εύκολα μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι:

$$v_{\text{HI}} = 2 v_{\text{H}_2} = 2 v_{\text{I}_2}$$

Δηλαδή ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του HI είναι διπλάσιος του αντίστοιχου του H_2 και I_2 .

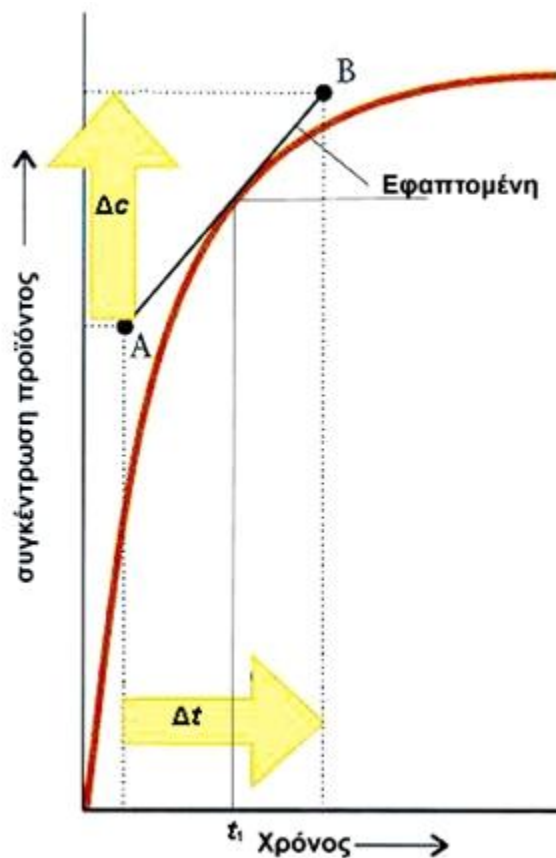
Ταχύτητα αντίδρασης



$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{\beta} \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{\gamma} \frac{\Delta[\text{Γ}]}{\Delta t} = \frac{1}{\delta} \frac{\Delta[\Delta]}{\Delta t}$$

Να σημειωθεί ότι η ταχύτητα της αντίδρασης δεν είναι σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια της. Στην αρχή (εκτός ελαχίστων εξαιρέσεων) η ταχύτητα είναι η μέγιστη. Ελαττώνεται, όμως, με την πάροδο του χρόνου, καθώς μειώνεται η συγκέντρωση των αντιδρώντων, ώσπου στο τέλος να μηδενιστεί. Είναι λοιπόν αυτονόητο, ότι οι μετρήσεις μεταβολών συγκεντρώσεων αντιδρώντων ή προϊόντων σε κάποιο χρονικό διάστημα, Δt , αφορούν τον προσδιορισμό της μέσης ταχύτητας της αντίδρασης για το χρονικό αυτό διάστημα.

Η **καμπύλη αντίδρασης** μας δείχνει πως μεταβάλλεται η συγκέντρωση ενός από τα αντιδρώντα ή τα προϊόντα με το χρόνο. Με βάση την καμπύλη αντίδρασης, που προκύπτει πειραματικά, μπορούμε να υπολογίσουμε τη στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης κάποια χρονική στιγμή t_1 , ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφεται στο παρακάτω σχήμα:

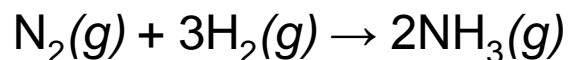


Η στιγμιαία ταχύτητα v_{t_1} τη χρονική στιγμή t_1 δίνεται από τη σχέση:

$$v_{t_1} = \Delta c / \Delta t$$

Παράδειγμα

Η ταχύτητα σχηματισμού της NH_3 είναι $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$

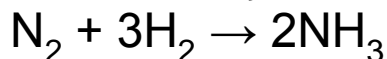


α) Ποιος είναι ο ρυθμός κατανάλωσης του H_2 στο ίδιο χρονικό διάστημα;

β) Ποια είναι η ταχύτητα της αντίδρασης;

ΛΥΣΗ

α) Από της αντίδραση εύκολα υπολογίζουμε ότι:



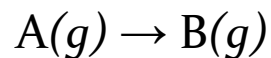
$$\frac{3 \text{ mol}}{x} = \frac{2 \text{ mol}}{2,5 \text{ mol}} \quad \text{ή} \quad x = 3,75 \text{ mol}$$

άρα ο ρυθμός κατανάλωση του H_2 είναι $3,75 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

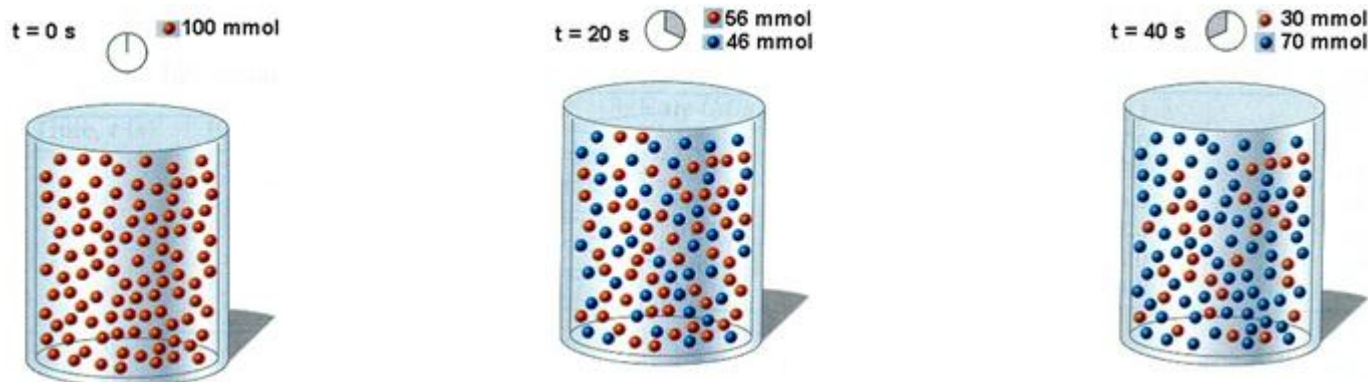
β) Η ταχύτητα της αντίδρασης είναι:

$$v = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \cdot 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1} = 1,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

Παράδειγμα



Υπολογισμός του ρυθμού της αντίδρασης



$$V_{\text{δοχ}} = 1 \text{ L}$$

1. Ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του B την περίοδο 0 - 20 s
$$v_B = \Delta[B] / \Delta t = (46 - 0) / 20 = 2,3 \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$
2. Ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του B την περίοδο 20 - 40 s
$$v_B = \Delta[B] / \Delta t = (70 - 46) / 20 = 1,2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$
3. Ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του B την περίοδο 0 - 40 s
$$v_B = \Delta[B] / \Delta t = (70 - 0) / 40 = 1,75 \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ (II)

Έστω ότι αναφερόμαστε στο συστατικό i

Εάν η ταχύτητα μεταβολής των moles του i είναι dN_i / dt

Τότε η ταχύτητα μιας αντίδρασης μπορεί να οριστεί με τους ακόλουθους τρόπους:

A) με βάση τη μονάδα όγκου του αντιδρώντος ρευστού

$$r_i = \frac{1}{V} * \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles } i}{(\text{όγκος του ρευστού}) * (\text{χρόνος})}$$

B) με βάση τη μονάδα μάζας του στερεού σε αντιδράσεις στερεού - ρευστού

$$r_i' = \frac{1}{W} * \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles } i}{(\text{μάζα στερεού}) * (\text{χρόνος})}$$

Γ) με βάση την επιφάνεια επαφής (διεπιφάνεια) σε σύστημα δύο ρευστών ή τη μονάδα επιφάνειας του στερεού σε σύστημα αερίου - στερεού

$$r_i'' = \frac{1}{S} * \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles } i}{(\text{επιφάνεια}) * (\text{χρόνος})}$$

Δ) με βάση τη μονάδα όγκου του στερεού σε σύστημα αερίου - στερεού

$$r_i''' = \frac{1}{V_s} * \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles } i}{(\text{όγκος του ρευστού}) * (\text{χρόνος})}$$

Ε) με βάση τον όγκο του αντιδραστήρα

$$r_i'''' = \frac{1}{V_r} * \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles } i}{(\text{όγκος αντι/ρα}) * (\text{χρόνος})}$$

ΑΣΚΗΣΗ

Σε έναν αντιδραστήρα πραγματοποιείται η εξής αντίδραση:



Εάν σε κάποια χρονική στιγμή, η ταχύτητα κατανάλωσης του A είναι $10 \text{ mol}/(\text{dm}^3 \text{ s})$, ποιες είναι οι ταχύτητες κατανάλωσης και σχηματισμού του B και C, αντίστοιχα.

$$(-r_A) = 10 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{sec}}$$

$$\frac{(-r_A)}{2} = \frac{(-r_B)}{3} = \frac{r_C}{5}$$

$$(-r_B) = \frac{3}{2} * (-r_A) = \frac{3}{2} * 10 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{sec}} = 15 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{sec}}$$

$$r_C = \frac{5}{2} * (-r_A) = \frac{5}{2} * 10 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{sec}} = 25 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{sec}}$$

Έκταση της αντίδρασης (extent of reaction)

Η έκταση της αντίδρασης ξ ορίζεται ως:

$$\xi = (N_1 - N_{10}) / \nu_1 = (N_2 - N_{20}) / \nu_2 = \dots = (N_i - N_{i0}) / \nu_i$$

- όπου N_{i0} ($i=1, \dots, m$) αντιπροσωπεύει τον αρχικό αριθμό moles από την ένωση i και
- N_i τον αριθμό των moles την χρονική στιγμή που εξετάζουμε πόσο έχει προχωρήσει η αντίδραση.

Η έκταση της αντίδρασης είναι **ανεξάρτητη του “i”** και είναι ιδιότητα της αντίδρασης και όχι των ενώσεων που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση.

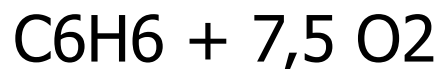
Η έκταση της αντίδρασης αντιπροσωπεύει τον βαθμό που έχει προχωρήσει η αντίδραση.

Επομένως εάν γνωρίζουμε την έκταση της αντίδρασης, ξ , μπορούμε να υπολογίσουμε τα moles από κάθε χημική ουσία.

$$N_i = N_{i0} + \nu_i \xi \quad (i=1, \dots, m)$$

Σημείωση: Ουσιαστικά η έκταση, ξ , αντιπροσωπεύει τον αριθμό των moles που έχουν αντιδράσει από μία χημική ουσία με στοιχειομετρικό συντελεστή 1. Προφανώς η μονάδα μέτρησης του είναι το «mol».

Παράδειγμα



- ❖ θεωρούμε $A_1 \equiv \text{C}_6\text{H}_6$, $A_2 \equiv \text{O}_2$, $A_3 \equiv \text{CO}_2$, $A_4 \equiv \text{H}_2\text{O}$
με $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = -7,5$, $\nu_3 = 6$ και $\nu_4 = 3$.

Υποθέτουμε ότι αρχικά έχουμε:

$N_{10} = 5$ mol C_6H_6 και $N_{20} = 50$ mol O_2

και ότι μετά από παρέλευση ορισμένου χρόνου, έχει μετατραπεί το 80% της C_6H_6 . Ζητείται:

- ο υπολογισμός της έκτασης της αντίδρασης και ο αριθμός των moles από κάθε ουσία (υποθέτοντας ότι αρχικά δεν υπήρχε καθόλου CO_2 και H_2O).

- Η μετατροπή του C₆H₆ ορίζεται ως:

$$X = (N_{10} - N_1) / N_{10} [x 100\%]$$

Επομένως, τα εναπομείναντα moles είναι:

$$N_1 = N_{10} * (1 - X) = 5 * (1 - 0,80) = 1,0 \text{ mol C}_6\text{H}_6.$$

Η έκταση της αντίδρασης είναι:

$$\xi = (N_1 - N_{10}) / \nu_1 = (1,0 - 5,0) / (-1) = 4 \text{ mol}$$

Για τις υπόλοιπες ουσίες έχουμε:

$$N_i = N_{i0} + \nu_i \xi \quad (i=2,3,4)$$

Δηλ.

- $N_2 = 50 + (-7,5) * 4 = 20 \text{ mol O}_2$
- $N_3 = 0 + 6 * 4 = 24 \text{ mol CO}_2$
- $N_4 = 0 + 3 * 4 = 12 \text{ mol H}_2\text{O}$

Ρυθμός της αντίδρασης με χρήση έκτασης της αντίδρασης

Εάν η αντίδραση γίνεται σε ένα ομογενή αντιδραστήρα σταθερού όγκου V , τότε έχουμε:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d(N_{i0} + v_i \xi)}{dt} = v_i \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \rightarrow \boxed{r_i = v_i r}$$

όπου ορίζουμε τον ρυθμό της αντίδρασης $r = (1/V)(d\xi/dt)$ ανεξάρτητα των αντιδρώντων ή των προϊόντων.

$$r = \frac{r_1}{v_1} = \frac{r_2}{v_2} = \dots = \frac{r_m}{v_m}$$

Επομένως η μονάδα μέτρησης είναι:
 $\text{mol}/(\text{sec} \cdot \text{m}^3)$

Στις ομογενείς αντιδράσεις:

→ θερμοκρασία, πίεση, συγκέντρωση

Στις ετερογενείς αντιδράσεις:

→ Μεταφορά μάζας, μεταφορά θερμότητας, θερμοκρασία, πίεση, συγκέντρωση

Βραδύτερο στάδιο

Η ταχύτητα είναι ανεξάρτητη από το είδος του συστήματος (διαλείποντος έργου, συνεχούς ροής)

Για απλές αντιδράσεις ο ρυθμός της αντίδρασης που εξαρτάται από την θερμοκρασία, την πίεση και την σύσταση, είναι της μορφής:

$$(-r_A) = k \cdot f(C_i)$$

- όπου k είναι η κινητική σταθερά που η εξάρτηση της από την θερμοκρασία ακολουθεί την σχέση του Arrhenious:

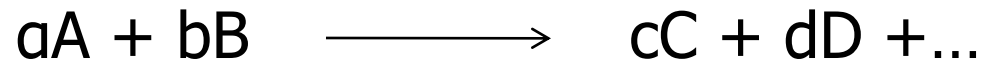
$$k = A \cdot \exp(-E/RT)$$

- και (E) η ενέργεια ενεργοποίησης που αντιπροσωπεύει το ελάχιστο ποσό ενέργειας που πρέπει να έχουν τα μόρια για να γίνει η αντίδραση.

Οι σταθερές A και (E/R) υπολογίζονται πειραματικά με γραμμική παλινδρόμηση (linear regression) του $\ln(k)$ προς $1/T$:

$$\ln(k) = \ln(A) - (E/R) \cdot (1/T) \quad (E/R: \text{έχει μονάδες βαθμούς Kelvin})$$

Η εξάρτιση της σύστασης για απλές χημικές αντιδράσεις της μορφής:



ακολουθεί τον νόμο της κινητικής δράσης μάζας και η τάξη της αντίδρασης ως προς κάθε ουσία ισούται με τον αριθμό των μορίων που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση, δηλ.,

$$(-r_A) = k(C_A)^a(C_B)^b$$

- Η συνολική τάξη της αντίδρασης (reaction order) είναι $n=a+b$.

Οι μονάδες της κινητικής σταθεράς k είναι διαφορετικές ανάλογα με την τάξη της αντίδρασης. Π.χ., ας θεωρήσουμε την αντίδραση

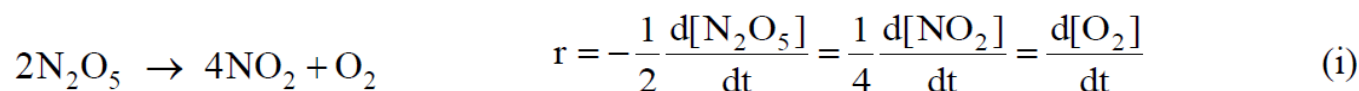


- Αν η τάξη της αντίδρασης είναι μηδενική: $(-r_A) = k$
τότε $[k] = \text{mol}/(\text{sec} \cdot \text{m}^3)$
- Αν η αντίδραση είναι πρώτης τάξης: $(-r_A) = k CA$
τότε $[k] = 1/\text{sec}$
- Αν η αντίδραση είναι δεύτερης τάξης: $(-r_A) = k (CA)^2$
τότε $[k] = \text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{sec})$
- Αν η αντίδραση είναι τρίτης τάξης: $(-r_A) = k (CA)^3$
τότε $[k] = \text{m}^6/(\text{mol}^2 \cdot \text{sec})$

Προσδιορισμός της ταχύτητας της αντίδρασης από το μηχανισμό της αντίδρασης

A) Εάν σε ένα μηχανισμό ένα από τα στοιχειώδη βήματα λαμβάνει χώρα με αρκετά πιο αργό ρυθμό ως προς τα υπόλοιπα, τότε το βήμα αυτό καθορίζει τον ρυθμό της ολικής αντίδρασης.

Να προσδιορισθεί η συνάρτηση ταχύτητας της αντίδρασης



Η αντίδραση είναι μη-στοιχειώδης και για να εξηγηθεί η κινητική συμπεριφορά της αντίδρασης έχει προταθεί ο ακόλουθος μηχανισμός:



Παράδειγμα

Το πρώτο στάδιο (ii) του μηχανισμού της αντίδρασης πιστεύεται ότι αντιπροσωπεύει μία πολύ γρήγορη αντιστρεπτή αντίδραση αποσύνθεσης που βρίσκεται σε ισορροπία. Το δεύτερο στάδιο αντιπροσωπεύει μία ενδόθερμη αντίδραση και απαιτεί μία σημαντική ενέργεια ενεργοποίησης. Τέλος, το τρίτο στάδιο αντιπροσωπεύει μία αντίδραση σχετικά πιο γρήγορη από την αντίδραση (iii). Συνεπώς, το δεύτερο στάδιο θα ελέγχει την ολική ταχύτητα της αντίδρασης.



$$r = r_1 = k_3[\text{NO}_3][\text{NO}_2]$$

Υπάρχει ωστόσο το $[\text{NO}_3]$ το οποίο δεν εμφανίζεται στην ολική στοιχειομετρική εξίσωση. $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$

Γνωρίζοντας ότι:



και χρησιμοποιώντας την υπόθεση της μόνιμης κατάστασης, υπολογίζεται η συγκέντρωση του $[\text{NO}_3]_{\text{ss}}$ στη μόνιμη κατάσταση.

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = 0 = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3[\text{NO}_3][\text{NO}_2] - k_4[\text{NO}][\text{NO}_3] \quad (\text{vii})$$

$$[\text{NO}_3]_{\text{ss}} = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{k_2[\text{NO}_2] + k_3[\text{NO}_2] + k_4[\text{NO}]} \quad (\text{viii})$$

Στην εξίσωση (viii) εμφανίζεται η συγκέντρωση του ενδιάμεσου προϊόντος, $[\text{NO}]$, η οποία υπολογίζεται από την εφαρμογή της υπόθεσης της ψευδομόνιμης κατάστασης για το ενδιάμεσο προϊόν $[\text{NO}]$.

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 0 = k_3[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_4[\text{NO}][\text{NO}_3] \quad (\text{ix})$$

$$[\text{NO}]_{\text{ss}} = \frac{k_3}{k_4}[\text{NO}_2] \quad (\text{x})$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις

$$[\text{NO}_3]_{ss} = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{k_2[\text{NO}_2] + k_3[\text{NO}_2] + k_4[\text{NO}]}$$

και

$$[\text{NO}]_{ss} = \frac{k_3}{k_4}[\text{NO}_2]$$

στην

$$r = r_1 = k_3[\text{NO}_3][\text{NO}_2]$$

έχουμε

$$r = \frac{k_1 k_3 [\text{N}_2\text{O}_5]}{k_2 + 2k_3} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}$$

Λαμβάνοντας υπόψη ότι $k_3 \ll k_2$ (η εξίσωση (iii), είναι το βραδύ στάδιο στο μηχανισμό της αντίδρασης), η συνάρτηση ταχύτητας απλοποιείται στην:

$$r = \frac{k_1 k_3}{k_2} [\text{N}_2\text{O}_5]$$

Η εξίσωση αυτή είναι συνεπής με την παρατηρούμενη πειραματικά κινητική της αντίδρασης που είναι πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση του $[\text{N}_2\text{O}_5]$

Εάν αντί της υπόθεσης της μόνιμης κατάστασης χρησιμοποιήσουμε την υπόθεση της ψευδο-ισορροπίας τότε η αντίδραση (ii) βρίσκεται σε κατάσταση ψευδο-ισορροπίας και η αντίδραση (iii) καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης.



Συνεπώς:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{NO}_2][\text{NO}_3]}{[\text{N}_2\text{O}_5]} \quad (\text{xiii})$$

$$[\text{NO}_3]_{\text{peq}} = \frac{k_1}{k_2} \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{NO}_2]} \quad (\text{xiv})$$

Αντικαθιστώντας την συγκέντρωση ισορροπίας του $[\text{NO}_3]$ στην $r = r_1 = k_3[\text{NO}_3][\text{NO}_2]$

Προκύπτει ότι $r = \frac{k_1 k_3}{k_2} [\text{N}_2\text{O}_5]$ (είναι η ίδια σχέση που προέκυψε από την υπόθεση της μόνιμης κατάστασης)

Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την 1^η έκδοση.

Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών,

ΑΘΑΝΑΣΙΑ ΤΕΚΕΡΛΕΚΟΠΟΥΛΟΥ, «ΧΗΜΙΚΕΣ & ΒΙΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ». Έκδοση: 1.0.

Αγρίνιο 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <https://eclass.upatras.gr/courses/ENV108/index.php>

Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά Δημιουργού, Απαγόρευση Εμπορικής Χρήσης και Όχι Παράγωγα Έργα. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».

« Το υλικό της παρουσίασης προέρχεται από τις πανεπιστημιακές παραδόσεις του καθηγητή Δ. Καραμάνη».

