

https://mnlotfollahi.profile.semnan.ac.ir/#about_me
mnlotfollahi@yahoo.com

Octave Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, Third Edition, 1999.

Home works:

Chapter 3 part 1: 8, 9, 11, 12, 14, 15, 18, 24, 25, 28

Chapter 3 part 2: 4, 5, 6, 10, 17, 19, 23, 26, 27, 31

Chapter 3: Interpretation of Batch Reactor Data

تفسیر نتایج حاصل از راکتور های ناپیوسته

معادله سرعت، مشخصات سرعت واکنش را بدست می دهد و شکل آن ممکنست از

محاسبات تئوری بدست آید و یا پایه تجربی داشته باشد.

و با استفاده از روش رسم بهترین منحنی حاصل شود. در هر حال مقادیر ثابت های معادله تنها

از راه آزمایش معین می شوند و روشهای محاسباتی برای بدست آوردن آنها در حال حاضر

کافی نیست.

مشخص ساختن معادله سرعت معمولاً شامل یک روش دو مرحله ای است، در ابتدا:

- جمله وابسته به غلظت را در یک دمای ثابت بدست می آورند و
- آنگاه وابستگی سرعت به دما معین می گردد و در نتیجه معادله کامل سرعت واکنش حاصل می شود.

دانشگاه سمنان-دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز- دکتر لطف اللهی - سینتیک و

طرح راکتور - فصل سوم

دستگاه هایی که در آنها آزمایش های سرعت صورت می گیرد به دو دسته ناپیوسته (**batch**) و جاری (**flow**) تقسیم می شوند . یک راکتور ناپیوسته متشکل از ظرفی است که مواد ترکیب شونده را در آن می ریزند. در این قبیل راکتور ها فقط باید میزان انجام واکنش را در زمان های مختلف اندازه گیری کرد و این کار را به روشهای گوناگون می توان انجام داد:

ابتدا باید غلظت در محیط واکنش اندازه گیری شود.

۱- با اندازه گیری غلظت یک سازنده موجود در واکنش با روش طیف سنجی ،

کروماتوگرافی گازی یا جذب اتمی

۲- با اندازه گیری تغییرات یک خاصیت فیزیکی سیال مانند هدایت الکتریکی با

ضریب شکست

• اندازه گیری هدایت الکتریکی در غلظت های مختلف

• تهیه منحنی کالیبراسیون

• استفاده از منحنی کالیبراسیون برای تعیین غلظت مجهول

۳- با اندازه گیری تغییرات فشار کل در یک سیستم حجم ثابت

۴- با اندازه گیری تغییرات حجم در یک سیستم فشار ثابت.

راکتورهای ناپیوسته را معمولاً در دما و حجم ثابت بکار می برند زیرا تفسیر نتایج تجربی در چنین حالتی آسان تر است این راکتورها معمولاً "دستگاههای نسبتاً" ساده ای بوده و در تجربیات آزمایشگاهی بکار می روند و احتیاج چندانی به وسایل و دستگاه های اضافی ندارند.

بنابراین در آزمایشهای تعیین سرعت واکنش های سیستمهای همگی مفید هستند. این فصل اختصاص به مطالعه این قبیل راکتورها دارد.

راکتورهای جاری بیشتر برای مطالعه سرعت در سیستمهای غیر همگن بکار می روند. البته در برخی از حالات در مطالعه سیستمهای همگن نیز بر راکتورهای ناپیوسته رجحان داشته و برای تکمیل مطالعات در مورد این سیستمها مورد استفاده قرار می گیرند.

واکنشهایی که دنبال کردن آنها دشوار است یا محصولات متفاوتی حاصل می نمایند، یا

بسیار سریع هستند و یا در فاز گاز صورت می گیرند مثالهایی هستند که مطالعه آنها با

(Flow reactors) راکتورهای جاری آسانتر می باشد. ترتیب چگونگی آزمایشها و تفسیر نتایج

تجربی حاصل از راکتورهای جاری در فصول بعد مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

دو روش مختلف برای بررسی سرعت واکنش وجود دارد که عبارتند از روش انتگرال و

روش دیفرانسیل. در **روش انتگرال** شکل مشخصی برای معادله سرعت حدس زده می شود و

پس از گرفتن انتگرال و تغییرات ریاضی لازم روشن می شود که رسم تابع معینی از غلظت بر حسب

زمان باید خط مستقیمی حاصل نماید. نتایج در روی شکل برده می شوند و در صورتی که خط

مستقیمی بدست آید معادله سرعت حدس زده شده ممکنست صحیح باشد.

قدم اول: روش دیفرانسیل مستقیماً و بدون انتگرال گیری صحت معادله فرضی را با اعداد تجربی

امتحان می نمایند. البته چون معادله مربوطه به صورت دیفرانسیلی است، لذا ابتدا باید مقادیر (

$r = (I/V) (dn/dt)$ را از روی نتایج تجربی بدست آورد.

$$dn/dt = \Delta n / \Delta t$$

$$r = - dC/dt = - \Delta C / \Delta t$$

$$r = kC_A^n$$

$$\ln(r) = \ln(k) + n \ln(C_A)$$

Regression of $\ln(r)$ versus $\ln(C_A)$

Time (min)	0	2	4	6	8
C_A (mole/lit)	5	3.8	2.7	1.6	0.8
$r = -\Delta C / \Delta t$		$-(3.8-5)/(2-0) = 0.6$	$-(2.7-3.8)/(4-2) = 0.55$		
$\ln(r)$					
$\ln(C_A)$					

- Slope=n
- Intercept= $\ln(k)$

هر دو روش دارای مزایا و معایب مختلفی می باشد. روش انتگرال آسان بوده و در مواردی که یک مکانیسم مشخص یا فرم نسبتاً ساده ای از معادله سرعت را امتحان می نماییم و یا وقتی که اعداد و نتایج تجربی بسیار پراکنده بوده و بدست آوردن دیفرانسیل مشکل و قابل اعتماد نباشد بکار میرود روش دیفرانسیل در موارد پیچیده تر مورد استفاده قرار می گیرد ولی بکار بردن آن مستلزم در دست داشتن اعداد دقیق تر و بیشتر است. روش انتگرال تنها برای امتحان صحت یک مکانیسم و یا یک تابع سرعت بکار می رود ، در حالیکه روش دیفرانسیل را می توان برای بدست آوردن معادلات سرعت مورد استفاده قرار داد.

راکتور نا پیوسته با حجم ثابت

هنگامی که از راکتورهای ناپیوسته با حجم ثابت بحث می شود ، منظور از حجم ثابت ، حجم مخلوط داخل واکنش است نه حجم راکتور ، بنابراین مقصود ما مطالعه واکنش هائی است که در حجم ثابت یا جرم ویژه ثابت صورت می گیرند . بیشتر واکنش های فاز مایع و نیز واکنش های گازی که در ظرف های صلب صورت می گیرند از این قبیل می باشند . **در یک سیستم با حجم ثابت**

سرعت واکنش سازنده i ام عبارتست از :

$$r_i = -\frac{1}{V} \frac{dN}{dt} = -\frac{d\left(\frac{N_i}{V}\right)}{dt} = -\frac{dC_i}{dt}$$

$$r_i = -\frac{1}{RT} \frac{dp_i}{dt}$$

و یا در مورد گازهای کامل

بنابراین سرعت واکنش هر سازنده با سرعت تغییر غلظت و یا فشار آن بدست داده می شود . لذا نحوه تعقیب پیشرفت واکنش مهم نبوده و یا در نهایت بایستی نتیجه این اندازه گیری را بر حسب غلظت یا فشار جزئی بیان نمود تا بتوان سرعت واکنش را بدست آورد .

در مورد واکنش های گازی ، یک روش ساده بدست آوردن معادله سرعت ، مطالعه تغییرات فشار کلی سیستم است . اکنون باید دید که چگونه می توان این عمل را انجام داد .

قدم دوم: روش انتگرال برای تجزیه و تحلیل نتایج

روش عمومی: در روش انتگرال همواره یک معادله سرعت مشخصی مورد آزمایش قرار می گیرد به این معنی که بعد از انتگرال گیری از معادله مفروض ، صحت آن را با تطبیق نتایج C بر حسب t محاسبه شده و تجربی امتحان می کنند. در صورتیکه دو مقدار تطابق نداشته باشد، معادله دیگری در نظر گرفته شده و آزمایش می گردد. این روش را می توان به صورت زیر به طور خلاصه بیان

نمود:

۱- در یک سیستم با حجم ثابت، معادله سرعت از بین رفتن A بشکل زیر می باشد.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = f(k, C)$$

یا در حالت های محدودتر که بتوان عامل وابسته به غلظت را از عامل مستقل از غلظت جدا نمود ،

خواهیم داشت:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kf(C)$$

در هر دو مسیر زیر را ادامه می دهیم ، البته بیان این روش با معادله (۶) آسان تر انجام می گیرد.

۲- معادله (۶) را به شکل دیگری به صورت زیر مرتب می نماییم:

که تنها شامل غلظت های اجسام می باشد و می توان آنرا بر حسب عامل C_A بیان کرد. بنابر این از

معادله (۶) ممکن است به روش جبری یا ترسیمی انتگرال گرفت که در آن صورت خواهیم

داشت.

$$(7) - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)} = k \int_0^t dt = kt$$

۳- این تابع متناسب با زمان می باشد ، بنابراین رسم یک منحنی مطابق شکل (۲) خط

مستقیمی را با ضریب زاویه k بدست خواهد داد.

۴- بطریق تجربی مقادیر لازم را برای معادله (۷) بدست آورده و این نتایج را برحسب زمانهای

مربوطه در شکل (۱) رسم می نماییم.

۵- تحقیق می کنیم که آیا این نتایج بر روی خط مستقیمی که از مبدأ مختصات می گذرد

قرار می گیرند یا خیر. در صورتیکه دلیلی برای رد این مطلب نباشد، می توان گفت که

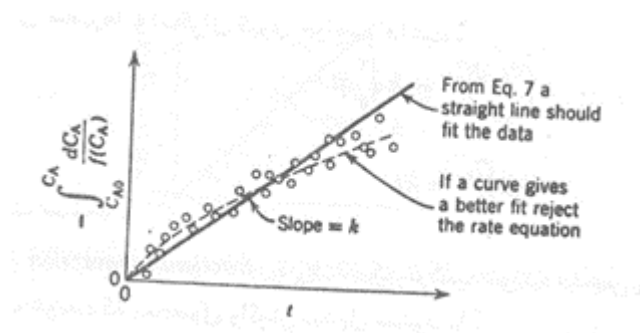
معادله سرعت مفروض با نتایج تجربی مطابقت کامل دارد. ولی اگر اعداد تجربی بر روی یک

منحنی واقع نشوند ، معادله سرعت مفروض و مکانیسم وابسته به آن مردود بوده و معادله

دیگری فرض خواهد شد.

روش انتگرال بیشتر برای امتحان معادلات ساده تر مربوط به واکنشهای ابتدایی مفید می باشد

در اینجا تعدادی از این معادلات را مورد بررسی قرار می دهیم.



شکل ۱- امتحان یک معادله سرعت با روش انتگرال

واکنشهای تک ملکولی برگشت ناپذیر درجه اول

واکنش زیر را در نظر می گیریم



فرض می کنیم بخواهیم معادله سرعت واکنشی از درجه اول بصورت زیر را در مورد این واکنش
امتحان نمائیم .

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (۸ب)$$

پس از جدا کردن متغیر ها و انتگرال گیری خواهیم داشت :

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \int_0^t dt$$

یا

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = kt$$

Time (min)	0	2	4	6	8
C_A (mole/lit)	5	3.8	2.7	1.6	0.8
$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}}$		$-\ln \frac{3.8}{5}$	$-\ln \frac{2.7}{5}$		
X_A		$(5-3.8)/5$	$(5-2.7)/5$		
$-\ln(1 - X_A)$					

که نتیجه مطلوب می باشد .

میزان تبدیل (fractional conversion) X_A ، یک ترکیب شونده مشخص A

عبارتست از جزئی از ترکیب شونده که به محصول واکنش تبدیل می شود یا :

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}}$$

تبدیل جزئی (یا بطور ساده تر تبدیل) به علت سهولت استعمال در اغلب محاسبات مهندسی بجای عامل غلظت مورد نظر استفاده قرار می گیرد و بنابراین بیشتر نتایجی که از این پس بدست خواهد آورد بر حسب هر دو متغیر X_A, C_A ارائه خواهیم داد .

اکنون ببینیم که چگونه معادله (۹) را بر حسب X_A می توان بدست آورد . می دانیم که در مورد جرم ویژه ثابت حجم سیستم V تغییر نخواهد کرد ، بنابراین :

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0}(1-X_A)}{V} = C_{A0}(1 - X_A) \quad (11)$$

و

$$-dC_A = C_{A0}dX_A$$

و در نتیجه معادله (۸) خواهد شد :

$$\frac{dX_A}{dt} = k(1 - X_A)$$

پس از مرتب کردن و انتگرال گیری :

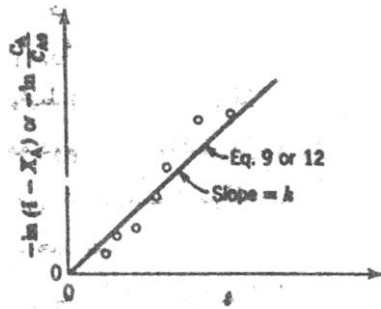
$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1 - X_A} = k \int_0^t dt$$

$$-\ln(1 - X_A) = kt \quad \text{یا}$$

که معادل با رابطه (۹) می باشد . **منحنی تغییرات $\ln(C_A/C_{A0})$ یا $\ln(1-X_A)$**

بر حسب t مطابق آنچه در شکل (۲) نشان داده شده خط مستقیمی می باشد که در مورد

این قبیل معادلات از مبداء مختصات نیز می گذرد .



شکل ۲- آزمایش واکنش درجه اول ، معادله (۸)

توجه : باید اشاره کرد که معادلاتی مانند :

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^{0.6}C_B^{0.4}$$

نیز از درجه اول می باشند اما به این قبیل تجزیه و تحلیل پاسخ نمی دهند و بنابراین تمام انواع واکنش های درجه اول را نمی توان از این طریق امتحان نمود .

واکنش های دو ملکولی برگشت ناپذیر درجه دوم ، واکنش زیر را



با معادلات سرعت مربوطه در نظر می گیریم .

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = kC_AC_B$$

$$\Delta C_A/v_A = \Delta C_B/v_B$$

$$\Delta C_A/(-1) = \Delta C_B/(-1)$$

$$C_A = (C_{A0} - C_{A0}X_A)$$

$$\Delta C_A = (-C_{A0}X_A)$$

$$C_B = (C_{B0} - C_{A0}X_A)$$

با توجه به اینکه مقادیر A و B که در هر زمان t داخل واکنش می شوند . مساوی بوده و برابر
 $C_{A0} X_A = C_{B0} X_B$ می باشند ، معادله (۱۳) را می توان بر حسب X_A نوشت :

$$-r_A = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = k(C_{A0} - C_{A0}X_A)(C_{B0} - C_{A0}X_A)$$

با فرض آنکه $M = C_{B0}/C_{A0}$ عبارت از نسبت غلظت های ملکولی اولیه ترکیب شوندگان باشد

$$-r_A = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}^2(1 - X_A)(M - X_A) \quad \text{خواهیم داشت :}$$

که پس از مرتب کردن و تغییر انتگرال

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)(M - X_A)} = C_{A0}k \int_0^t dt$$

بعد از تبدیل عبارت به اجزاء کوچکتر ، انتگرال گیری و مرتب کردن مجدد نتیجه نهائی بصورت زیر
 در خواهد آمد :

$$\ln \frac{1 - X_B}{1 - X_A} = \ln \frac{M - X_A}{M(1 - X_A)} = \ln \frac{C_B C_{A0}}{C_{B0} C_A} = \ln \frac{M}{M C_A} = C_{A0}(M - 1)kt \quad (14)$$

$$= (C_{B0} - C_{A0})kt \quad M \neq 1$$

شکل (۳) دو روش معادل را برای بدست آوردن یک رابطه خطی بین تابع غلظت و زمان در مورد
 این قبیل واکنش های درجه دوم نشان می دهد .

در صورتیکه C_{B0} خیلی بزرگتر از C_{A0} باشد ، C_B در تمام مدت تقریباً ثابت خواهد ماند و رابطه
 (۱۴) به روابط (۹) و یا (۱۲) در مورد واکنش های درجه اول نزدیک می شود . به این ترتیب واکنش
 درجه دوم به یک واکنش درجه اول مجازی تبدیل خواهد شد.

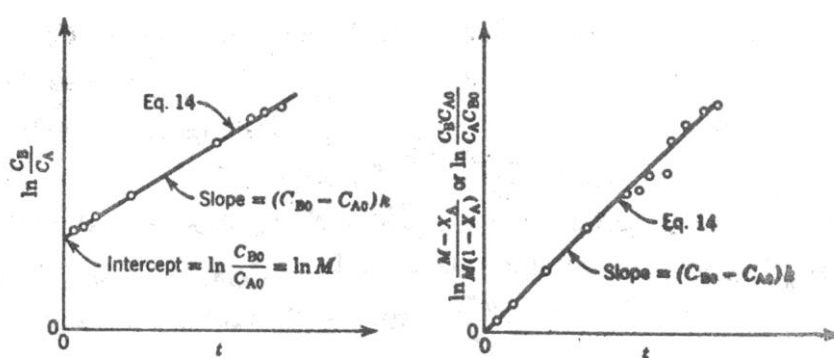
نکته ۱- در حالت خاصی که ترکیب شوندگان به نسبت های استوکیو متری وارد شوند ، معادله
 سرعت مبهم خواهد شد و برای رفع ابهام باید حدود خارج قسمت ها را معین نمود . این مشکل با

مراجعه به معادله دیفرانسیل اولیه و حل آن برای این نسبت مشخص رفع خواهد گردید بنابراین برای واکنش های درجه دوم با غلظتهای اولیه مساوی از A و B و یا برای فعل و انفعال .

محصولات $2A \rightarrow$ (۱۵ الف)

معادله دیفرانسیلی مربوطه عبارت خواهد شد از :

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 = kC_{A0}^2(1 - X_A)^2 \quad (15\text{ب})$$



شکل ۳- امتحان مکانیسم واکنش دو ملکولی $A+B \rightarrow R$ با $C_{A0} \neq C_{B0}$ و یا واکنش های درجه دوم مطابق رابطه ۱۳ .

که پس از انتگرال گیری :

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{1}{C_{A0}} \frac{X_A}{1-X_A} = kt \quad (16)$$

رسم تغییرات متغیرها مطابق شکل (۴) امتحانی برای صحت این نوع معادله سرعت می باشد . در عمل همواره بایستی نسبت غلظتهای ترکیب شوندگان را مساوی و یا بسیار متفاوت با نسبت استوکیومتری در نظر گرفت.

نکته ۲- شکل حاصل پس از انتگرال گیری بستگی به معادله استوکیومتری و همچنین سینتیک

واکنش مربوطه دارد. برای توضیح این مطلب اگر واکنش زیر:



نسبت به A و B از درجه اول و در نتیجه به طور کلی از درجه دوم باشد خواهیم داشت:

$$\Delta C_A/v_A = \Delta C_B/v_B$$

$$\Delta C_A/(-1) = \Delta C_B/(-2)$$

$$C_A = (C_{A0} - C_{A0}X_A)$$

$$\Delta C_A = (-C_{A0}X_A)$$

$$C_B = (C_{B0} - 2C_{A0}X_A)$$

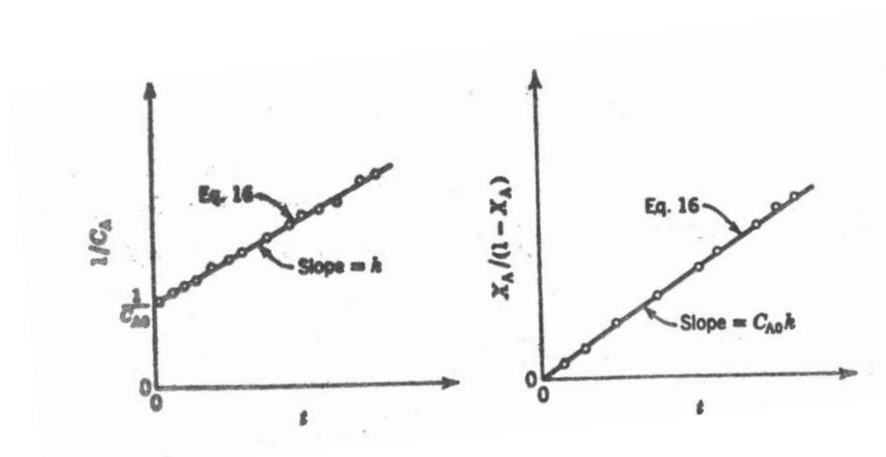
$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B = kC_{A0}^2(1 - X_A)(M - 2X_A) \quad (۱۷ \text{ الف})$$

پس از انتگرال گیری:

$$\ln \frac{C_B C_{A0}}{C_{B0} C_A} = \ln \frac{M-2X_A}{M(1-X_A)} = C_{A0}(M-2)kt, \quad M \neq 2 \quad (۱۸)$$

در صورتیکه نسبت غلظتهای ترکیب شوندگان برابر نسبت استوکیومتری باشد.

$$(19) \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{1}{C_{A0}} \frac{X_A}{1-X_A} = 2kt, \quad M = 2$$



شکل ۴- امتحان صحت مکانیسم واکنش دو ملکولی $A+B \rightarrow R$ وقتی $C_{A0} = C_{B0}$ باشد و یا واکنش درجه

مطابق معادله ۱۵.

این دو نکته در مورد انواع واکنشها صادق است و حالتهاى خاص وقتى پیش می آید که اجسام

ترکیب شونده با نسبت های استوکیومتری وارد نشوند و یا واکنش از نوع ابتدایی نباشد

واکنشهای سه ملکولی برگشت ناپذیر درجه سوم: برای واکنش



معادله سرعت خواهد شد:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B C_D \quad (20\text{ب})$$

و یا بر حسب X_A :

$$C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}^3 (1 - X_A) \left(\frac{C_{B0}}{C_{A0}} - X_A \right) \left(\frac{C_{D0}}{C_{A0}} - X_A \right)$$

پس از جدا کردن متغیرها و شکستن معادله به اجزا کوچکتر و انتگرال گیری خواهیم داشت:

$$\frac{1}{(C_{A0} - C_{B0})(C_{A0} - C_{D0})} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} + \frac{1}{(C_{B0} - C_{D0})(C_{B0} - C_{A0})} \ln \frac{C_{B0}}{C_B} \quad (21)$$

$$+ \frac{1}{(C_{D0} - C_{A0})(C_{D0} - C_{B0})} \ln \frac{C_{D0}}{C_D} = kt$$

در صورتیکه C_{D0} خیلی بزرگتر از C_{A0} و C_{B0} باشد، واکنش درجه دوم گردیده و معادله (۲۱) به معادله (۱۴) تبدیل خواهد شد.

تمام واکنشهای درجه سوم که تا بحال مطالعه گردیده اند به شکل معادلات ۲۴ یا ۲۵ می باشد یعنی .

$$\text{with } -r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B^2 \quad (22)$$

معادله سرعت بر حسب تبدیل خواهد شد.

$$\frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}^2 (1 - X_A)(M - 2X_A)^2$$

که: $M = C_{B0} / C_{A0}$ است. پس از انتگرال گیری:

$$\frac{(2C_{A0} - C_{B0})(C_{B0} - C_B)}{C_{B0} C_B} + \ln \frac{C_{A0} C_B}{C_A C_{B0}} = (2C_{A0} - C_{B0})^2 kt, \quad M \neq 2 \quad (23)$$

یا:

$$\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2} = 8kt, \quad M = 2 \quad (24)$$

به همین ترتیب در مورد واکنش

$$A + B \rightarrow R \quad \text{with } -r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B^2 \quad (25)$$

پس از انتگرال گیری:

$$\frac{(C_{A0}-C_{B0})(C_{B0}-C_B)}{C_{B0}C_B} + \ln \frac{C_{A0}C_B}{C_{B0}C_A} = (C_{A0} - C_{B0})^2 kt, \quad M \neq 1 \quad (26)$$

یا :

$$\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2} = 2kt, \quad M = 1 \quad (27)$$

معادلات تجربی سرعت واکنشهای درجه n ام

وقتی مکانیسم واکنشی روشن نباشد غالباً سعی می شود که نتایج تجربی را

بوسیله معادله سرعتی از درجه n بشکل زیر بیان کنند.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \quad (28)$$

پس از انتگرال گیری خواهیم داشت:

$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = (n-1)kt, \quad n \neq 1 \quad (29)$$

درجه واکنش، n را نمی توان بسادگی از معادله ۲۹ بدست آورد و بنابراین باید به طریق حدس و خطا متوسل گردید. این روش زیاد مشکل زیاد مشکل نیست و به این ترتیب عمل می شود که مقداری برای n انتخاب نموده و k را محاسبه می نماییم. مقداری از n که تغییرات k را به حداقل تقلیل دهد عدد مطلوب می باشد.

نکته عجیبی که از معادله استنباط می شود این است که واکنشهایی که در آنها $n > 1$ است هرگز به پایان نمی رسند. بر عکس برای درجات $n < 1$ غلظت ترکیب شونده به صفر رسیده و سپس در زمان معینی مقداری منفی می گیرد که این زمان با استفاده از رابطه ۲۹ به دست می آید.

$$t = \frac{C_{A0}^{1-n}}{(1-n)k}$$

نظر به اینکه غلظت نمی تواند مقداری کمتر از صفر داشته باشد بنابراین در حالتی که $n < 1$ است حد انتگرال را نباید کمتر از این زمان در نظر گرفت. همچنین به واسطه وجود چنین خاصیتی ، در سیستم های حقیقی، واکنشهایی که درجه آنها کمتر از یک است به تدریج با مصرف ترکیب شونده به درجه یک نزدیک می شوند.

واکنشهای درجه صفر: واکنشی را از درجه صفر می گویند که سرعت آن مستقل از غلظت مواد باشد یعنی:

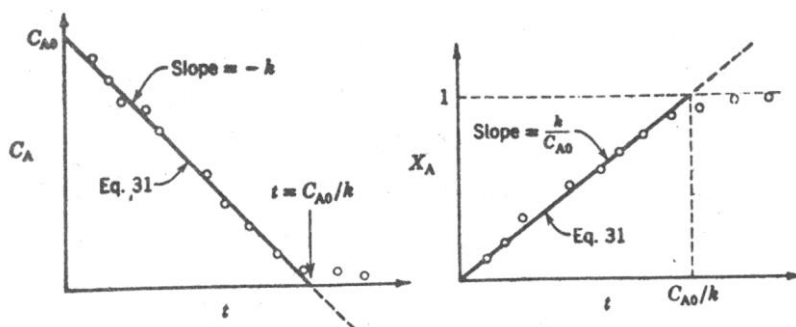
$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k \quad (30)$$

پس از انتگرال گیری و توجه به اینکه C_A هرگز نمی تولد مقداری منفی داشته باشد خواهیم داشت:

$$C_{A0} - C_A = C_{A0}X_A = kt \quad \text{For } t < \frac{C_{A0}}{k} \quad (31)$$

این معادله همانطور که در شکل ۵ نموده شده است نشان می دهد که درجه تبدیل متناسب با زوان است.

باید دانست که واکنشها فقط در بعضی از غلظتهای مشخص و بالا از درجه صفر تبعیت می کنند در صورتیکه غلظت به میزان کافی نقصان پذیرد دیده خواهد شد که واکنش تابع غلظت گردیده و در این حالت درجه واکنش از صفر به بالا خواهد رفت.



شکل ۵- امتحان صحت واکنش درجه صفر یا معادله سرعت ۳۰

به طور کلی واکنشهای درجه صفر آنهایی هستند که سرعتشان بوسیله عواملی به غیر از غلظت مواد ترکیب شونده معین می گردد و مثلاً در مورد واکنشهای فتوشیمی شدت تشعشع رسیده به راکتور و یا در مورد واکنشهای گازی که توسط کاتالیزرهای حامد تسریع می گردند سطح موجود عوامل مؤثر را تشکیل می دهند. بنابراین سرعت واکنش درجه صفر را به نحوی باید مشخص کرد که این عوامل در آن منظور گردیده باشند.

به عنوان مثال مطلب زیر را در نظر می گیریم:

در واکنش های فتو شیمی راکتور بطور کامل تحت تشعشع نور قرار می گیرد . شدت تشعشع رسیده به واحد حجم سیال ، سرعت واکنش را معین می نماید . با دو برابر کردن حجم سیال تعداد مولهائی که در واحد زمان ترکیب می شوند نیز به دو برابر افزایش می یابد. بنابراین رابطه صحیح سرعت این نوع واکنش عبارت خواهد بود از:

$$\text{شدت تشعشع} \quad - \frac{1}{\text{volume of fluid}} \frac{dN_A}{dt} = f$$

که معادله بارابطه (۳۰) و یا توجیه معادله ۱-۳ است.

بالعکس در واکنشهای گازی با کاتالیزور جامد ، تعداد مولهائی که در واحد زمان ترکیب می شوند مستقل از حجم سیال بوده و مستقیماً متناسب با سطح آزاد جامد می باشند یا:

$$- \frac{1}{\text{surface available}} \frac{dN_A}{dt} = k$$

اطلاع کاملی از وضعیت فیزیکی نشان خواهد داد که برای نمایش سرعت واکنش از کدامیک از معادلات ۱-۳، ۱-۴، ۱-۵، و یا ۱-۶ باید استفاده به عمل آید. اگر از رابطه ۱-۳ استفاده شود در نهایت به معادله ۳۰ منجر خواهد گردید که مبین یک واکنش متجانس درجه صفر می باشد . در صورتیکه روابط دیگری گویای واکنش مورد نظر باشند با یک سیستم غیر متجانس از درجه صفر سرو کار خواهیم داشت. این دو سیستم را نباید با یکدیگر اشتباه کرد.

تعیین درجه کلی واکنشهای برگشت ناپذیر با استفاده از زمان نیمه عمر $t_{1/2}$ بعضی اوقات برای واکنشهای برگشت ناپذیر به شکل:

محصولات $\rightarrow \alpha A + \beta B + \dots$

می توان رابطه زیر را نوشت:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^a C_B^b \dots$$

در صورتیکه اجسام ترکیب شونده به نسبت های استوکیومتری موجود باشند، در تمام طول واکنش

نیز نسبت آنها ثابت خواهد ماند یعنی برای اجسام A و B در هر لحظه $C_B/C_A = \beta/\alpha$

و می توان نوشت:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^a \left(\frac{\beta}{\alpha} C_A\right)^b \dots = k \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^b \dots C_A^{a+b\dots}$$

یا

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n \quad (32)$$

از انتگرال گیری برای حالتی که $n \neq 1$ است نتیجه خواهد شد:

$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = k(n-1)t$$

پس از منظور کردن زمان نیمه عمر $t_{1/2}$ که عبارت است از زمان لازم برای آنکه غلظت ترکیب

شونده به نصف برسد خواهیم داشت:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{n-1}}{k(n-1)} C_{A0}^{1-n} \quad (33)$$

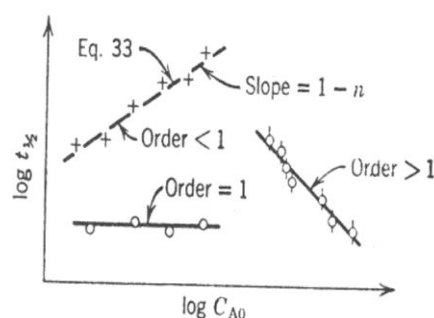
این رابطه معین می کند که رسم منحنی تغییرات $\log t_{1/2}$ بر حسب $\log C_{A0}$ خط

مستقیمی با ضریب زاویه $1-n$ مطابق شکل (۶) به دست می دهد.

در روش زمان نیمه عمر لازمست تا یک رشته آزمایش با غلظت های اولیه متفاوت انجام داده و

نشان داد که درجه تبدیل در یک زمان مشخص با افزایش غلظت در مورد واکنشهایی با درجات

بزرگتر از یک بالا می رود ، در مورد واکنشهایی با درجات کوچکتر از یک پایین می آید و در واکنشهای درجه اول مستقل از غلظت اولیه است.



شکل ۶- تعیین درجه کلی واکنش توسط یک رشته آزمایشهای زمان نیمه عمر با غلظتهای اولیه متفاوت.

این روش را با تغییرات متفاوتی می توان به انجام رسانید . مثلاً ممکنست تمام ترکیب شوندگان به غیر از A را به میزان بسیار زیاد در نظر گرفت و به این ترتیب درجه واکنش را نسبت به آن جسم به دست آورد. در چنین حالتی معادله عمومی به رابطه زیر ساده می شود.

$$-\frac{dC_A}{dt} = k''C_A^a$$

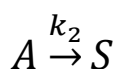
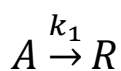
که در این رابطه:

$$k'' = k(C_{B0}^b \dots) \quad \text{and} \quad C_B = C_{B0}$$

روش بالا را ممکنست درباره هر جز عمر ، $t_{1/m}$ تعمیم داد ولی نمی توان از این روش د رمورد واکنشهایی که نسبت ترکیب شوندگان به میزان استوکیومتری باقی نمی ماند مانند واکنشهای اتوکاتالیزری استفاده کرد.

واکنشهای برگشت ناپذیر موازی: ساده ترین حالت را که عبارت از تجزیه A توسط واکنشهای

ابتدایی در دو مسیر رقابتی است در نظر می گیریم:



سرعت تغییرات غلظت سه جسم بوسیله روابط زیر داده می شود:

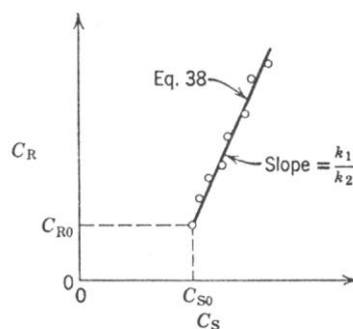
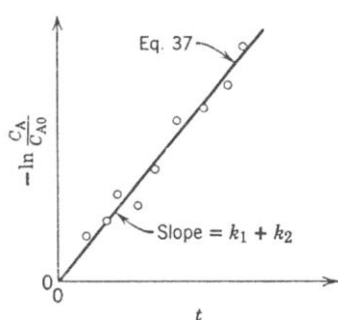
$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) C_A$$

(۳۵)

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A$$

(36)



شکل ۷- تعیین ثابت های سرعت برای دو واکنش رقابتی ابتدایی ، از درجه اول به شکل

برای اولین بار است که در اینجا واکنشهای چندگانه را مورد بررسی قرار می دهیم. بطور کلی در چنین مواردی برای توضیح واکنش لازمست که N معادله استوکیومتری برقرار کرده و سپس برای بدست دادن سرعت واکنش تغییرات غلظت N سازنده را تعقیب نمود. به این ترتیب در سیستم بالا تعقیب تغییرات غلظت C_A و C_R و یا C_S به تنهایی منجر به دست آمدن k_1 و k_2 نخواهد گردید. حداقل بایستی تغییرات غلظت دو سازنده مورد بررسی قرار گیرد و سپس با توجه به معادله شیمیایی و در نظر گرفتن اینکه مجموع $C_A + C_R + C_S$ مقداری ثلث است می توان تغییرات غلظت سومین سازنده را به دست آورد.

مقادیر k با استفاده از سه معادله دیفرانسیلی سرعت به دست خواهد آمد. در ابتدا از معادله (۳۴) که یک معادله دیفرانسیلی درجه اول ساده است انتگرال گرفته می شود

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = (k_1 + k_2)t \quad (37)$$

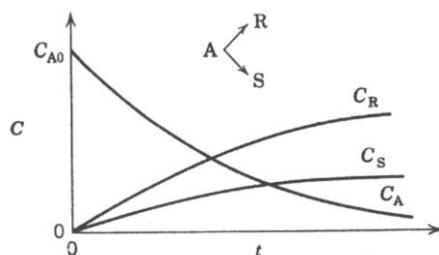
وقتی این معادله مطابق شکل ۷ رسم شود ضریب زاویه خط حاصل K_1+K_2 است. سپس با تقسیم معادله (۳۵) بر (۳۶) خواهیم داشت:

$$\frac{r_R}{r_S} = \frac{dC_R}{dC_S} = \frac{K_1}{K_2}$$

که پس از انتگرال گیری :

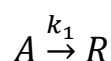
$$\frac{C_R - C_{R0}}{C_S - C_{S0}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (38)$$

نتیجه در شکل (۷) نشان داده شده است. به این ترتیب که شیب خط حاصل از رسم C_R بر حسب C_S نسبت k_1/k_2 را بدست خواهد داد. با دانستن k_1/k_2 و نیز k_1+k_2 مقادیر k_1 و k_2 محاسبه خواهد شد. منحنی های تغییرات غلظت های سازنده بر حسب زمان در یک راکتور ناپیوسته در حالتی که $C_{R0} = C_{S0} = 0$ و $k_2 > k_1$ است در شکل (۸) نموده شده است.

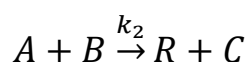


واکنشهای کاتالیزری متجانس: فرض می کنیم که سرعت واکنش کاتالیزری متجانس برابر با

مجموع سرعتهای دو مسیر کاتالیزری و غیر کاتالیزری است:



معادلات سرعت مربوطه عبارتند از:



$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_1 = k_1 C_A$$

$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_2 = k_2 C_A C_C$$

این بدین معنی است که واکنش حتی بدون کاتالیزر نیز صورت خواهد گرفت و سرعت واکنش

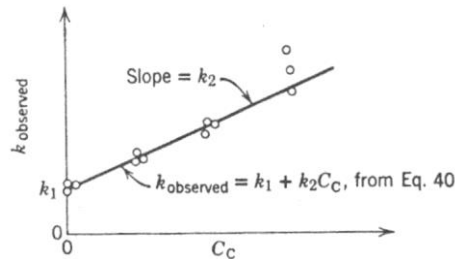
کاتالیزری متناسب با غلظت کاتالیزر می باشد. بنابراین سرعت کلی مصرف جسم A عبارت است از:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A C_C = (k_1 + k_2 C_C) C_A \quad (39)$$

پس از انتگرال گیری و با توجه به آنکه غلظت کاتالیزر تغییر نمی نماید خواهیم داشت:

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -\ln(1 - X_A) = (k_1 + k_2 C_C) t = k_{observed} t \quad (40)$$

یک رشته آزمایش با غلظت های متفاوت از کاتالیزر امکان محاسبه K_1 و K_2 را میسر می سازد .
این امر با رسم تغییرات K مشاهده شده، بر حسب غلظت کاتالیزر مطابق شکل (۹) صورت میگیرد.
شیب چنین خطی برابر با K_2 و محل تلاقی آن با محور عرض ها K_1 می باشد.



شکل ۹- محاسبه ثابت های سرعت یک واکنش کاتالیزری متجانس با غلظت های متفاوت کاتالیزر

واکنشهای اتوکاتالیزری- واکنشی که یکی از محصولات آن به صورت کاتالیزر عمل نماید،

واکنش اتوکاتالیزری نامیده می شود . ساده ترین نوع این واکنش ها عبارتند از :



که معادله سرعت آن برابر است با:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_R \quad (۴۱ب)$$

به جهت آنکه تعداد کل مولهای A و R در طول واکنش ثابت خواهد ملند در هر لحظه می توانیم بنویسیم:

$$C_0 = C_A + C_R = C_{A0} + C_{R0} = \text{constant}$$

بنابراین معادله سرعت عبارتست از :

$$-r = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A(C_0 - C_A)$$

پس از مرتب کردن مجدد و تقسیم به اجزا کوچکتر خواهیم داشت:

$$-\frac{dC_A}{C_A(C_0 - C_A)} = -\frac{1}{C_0} \left(\frac{dC_A}{C_A} + \frac{dC_A}{C_0 - C_A} \right) = kdt$$

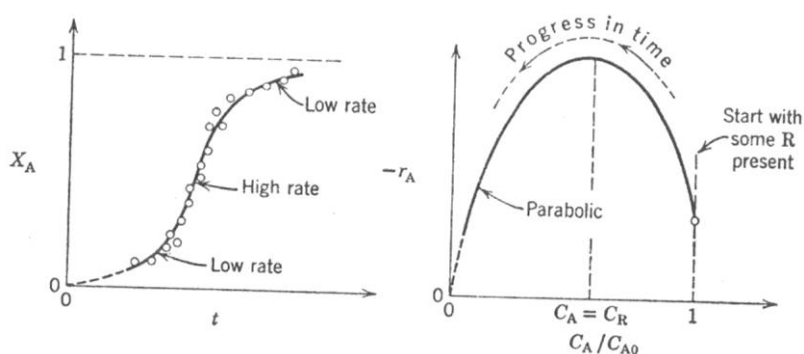
پس از انتگرال گیری:

$$\ln \frac{C_{A0}(C_0 - C_A)}{C_A(C_0 - C_{A0})} = \ln \frac{C_R/C_{R0}}{C_A/C_{A0}} = C_0 kt = (C_{A0} + C_{R0})kt \quad (42)$$

معادله فوق بر حسب نسبت دو ترکیب شونده $M = C_{R0}/C_{A0}$ و درجه تبدیل A به صورت زیر در خواهد آمد:

$$\ln \frac{M+X_A}{M(1-X_A)} = C_{A0}(M + 1)kt = (C_{A0} + C_{R0})kt \quad (43)$$

در یک واکنش اتو کاتالیزری برای شروع واکنش حتماً باید از محصول ، یعنی R موجود باشد . اگر واکنش با حضور مقدار کمی از R شروع شود مشاهده خواهد شد که سرعت آن با به وجود آمدن R افزایش می یابد. در حد یعنی وقتی که A تقریباً به اتمام رسیده است سرعت واکنش به صفر تقلیل خواهد یافت . این نتیجه در شکل ۱۰ نموده شده و نشان می دهد که سرعت واکنش مطابق یک منحنی سهمی تغییر می نماید و نقطه حداکثر آن در جایی قرار دارد که A و R با یکدیگر مساوی هستند.

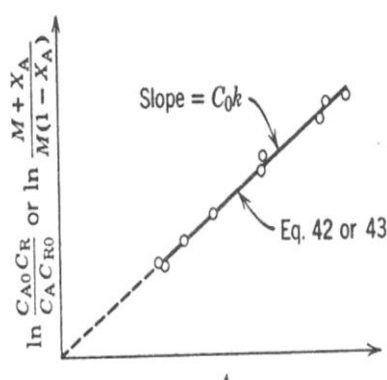


شکل ۱۰- منحنی های درجه تبدیل - زمان و سرعت- غلظت برای واکنش اتوکاتالیزری بمعادله ۴۱

برای امتحان یک واکنش اتوکاتالیزری بلید معادله ۴۲ یا ۴۳ را روی محورهای زمان و غلظت مطابق

شکل ۱۱ رسم نموده و تحقیق کرد که آیا یک خط مسقیم که از مبدأ مختصات می گذرد به دست

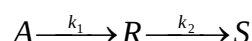
خواهد آمد . یا خیر.



شکل ۱۱- امتحان یک واکنش اتوکاتالیزری به معادله ۴۱

واکنشهای پشت سر هم برگشت ناپذیر: در ابتدا واکنشهای پشت سر هم تک ملکولی درجه

اول را در نظر می گیریم. مثل واکنش زیر:



معادلات سرعت مربوط به سه سازنده عبارتست از :

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \quad (44)$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R \quad (45)$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R \quad (46)$$

فرض می کنیم واکنش با غلظت اولیه C_{A0} از جسم A شروع شود و غلظتهای اولیه R و S برابر صفر باشد. باید دید که غلظتهای سه جسم با زمان به چه ترتیب تغییر می نمایند. با گرفتن انتگرال از معادله ۴۴ تغییرات غلظت A بدست می آید.

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = k_1 t \quad \text{or} \quad C_A = C_{A0} e^{-k_1 t} \quad (47)$$

برای پیدا کردن تغییرات غلظت R، مقدار C_A را از معادله ۴۷ استخراج کرده و در معادله دیفرانسیلی (۴۵) قرار می دهیم:

$$\frac{dC_R}{dt} + k_2 C_R = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t} \quad (48)$$

معادله (۴۸) یک معادله دیفرانسیلی خطی درجه اول به شکل زیر می باشد .

$$\frac{dy}{dx} + Py = Q$$

حل این قبیل معادلات پس از ضرب طرفین در عامل انتگرال $e^{\int P dx}$ میسر می باشد.

$$y e^{\int P dx} = \int Q e^{\int P dx} dx + constant$$

در صورت استفاده از روش عمومی فوق در مورد معادله ۴۸ در می یابیم که عامل انتگرال در این

حالت $e^{-k_2 t}$ است. ثابت انتگرال با در نظر گرفتن شرایط اولیه یعنی $C_{RO}=0$ در $t=0$ برابر

$-k_1 C_{A0}/(k_2-k_1)$ به دست می آید و شکل نهایی معادله تغییرات غلظت R عبارت خواهد بود از :

$$C_R = C_{A0} k_1 \left(\frac{e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right) \quad (۴۹)$$

با توجه به آنکه تعداد کل مولکولها در طول واکنش تغییر نمی نماید ، رابطه زیر بین غلظتهای

سازندگان برقرار می باشد :

$$C_{A0} = C_A + C_R + C_S$$

که پس از ترکیب با معادلات ۴۷ و ۴۸ :

$$C_S = C_{A0} \left(1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} + \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \quad (۵۰)$$

به این ترتیب تغییرات غلظت A ، R و S با زمان به دست خواهد آمد . در صورتیکه k_2 خیلی

بزرگتر از k_1 باشد ، معادله ۴۳ به رابطه زیر خلاصه خواهد شد:

$$C_S = C_{A0} (1 - e^{-k_1 t})$$

به عبارت دیگر سرعت واکنش توسط k_1 با اولین مرحله از واکنش دو مرحله ای معین خواهد گردید

. در صورتیکه k_1 خیلی بزرگتر از k_2 باشد ، خواهیم داشت:

$$C_S = C_{A0} (1 - e^{-k_2 t})$$

که عبارت از یک واکنش درجه اول است و سرعت آن به توسط k_2 یعنی کند ترین مرحله

واکنش کنترل می گردد. یعنی در واکنشهای پشت سر هم ، کند ترین مرحله حداکثر اثر ممکنه را

در سرعت کلی واکنش خواهد داشت . همچنین مقادیر k_1 و k_2 موقعیت و حداکثر غلظت R را نیز

مشخص می نمایند این امر با دیفرانسیل گیری از معادله ۴۹ و قرار دادن $dC_R/dt=0$ به دست

می آید . به این ترتیب زمانی که در آن حداکثر مقدار R حاصل می شود عبارت است از :

$$t_{max} = \frac{1}{k_{\log \text{ mean}}} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}$$

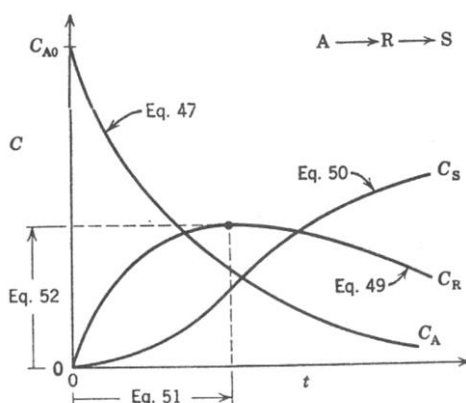
حداکثر مقدار R با ترتیب معادلات (۴۹) و (۵۱) به دست می آید:

$$\frac{C_{R,max}}{C_{A0}} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{k_2(k_2-k_1)}$$

شکل ۱۲ شکل کلی تغییرات غلظت سه سازنده را با زمان نشان می دهد. A به صورت

اکسیپونانسیلی نزول می نماید. R ابتدا به حداکثر مقدار خود رسیده و سپس نزول می کند و S

پیوسته افزایش می یابد. حداکثر سرعت افزایش S وقتی است که R ماکزیمم است.



شکل ۱۲- شکل عمومی منحنی های غلظت - زمان برای واکنش های پشت سر هم درجه اول

به خصوص شکل ۷-۷ نشان می دهد که چگونه محل و مقدار $C_{R,max}$ به نسبت k_1/k_2 بستگی

دارد. از این امر می توان برای بدست آوردن k_1 و k_2 استفاده نمود.

پیشنهادهای زیر در روشن کردن سرعت واکنشهای پشت سر هم که درجات مراحل مختلف آن

معلوم نیست کمک خواهد نمود.

۱- ابتدا تحقیق نمایید که آیا واکنش را می توان غیر بازگشتی فرض کرد یا خیر. این امر با

توجه به آنکه پس از گذشت زمان طولانی هنوز مقداری از ترکیب شوندها و یا اجسام

واسطه در مخلوط موجود می باشد یا خیر میسر می گردد.

۲- سپس، در صورتیکه واکنشها غیر بازگشتی بودند، منحنی های غلظت - زمان مربوطه را

بررسی نمایید . این امر درجه واکنش و ثابت سرعت اولین مرحله را بدست خواهد داد .

۳- تحقیق کنید که چگونه ماکزیمم غلظت جسم واسطه با تغییر غلظت ترکیب شونده تغییر

می نماید. مثلاً اگر اولین مرحله درجه اول بوده و نسبت $C_{R,max}/C_{A0}$ مستقل از C_{A0}

باشد ، مرحله دوم واکنش نیز از درجه اول بوده است . ولی اگر $C_{R,max}/C_{A0}$ با افزایش

مقدار C_{A0} نقصان یابد ، حذف R سریعتر از تولید آن خواهد گردید. بنابراین مرحله دوم ،

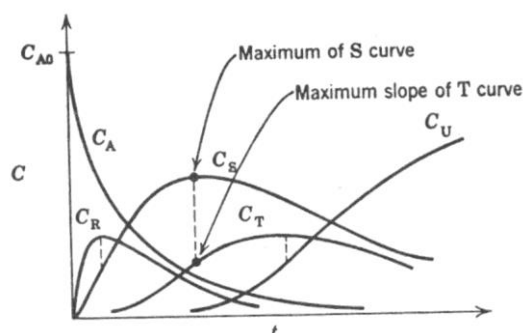
بیشتر از اول نسبت به غلظت حساس بوده و در نتیجه درجه آن از مرحله اول بزرگتر

خواهد بود. بالعکس در صورتیکه R با افزایش C_{A0} بالا رود. درجه مرحله دوم کمتر از

مرحله اول می باشد.

برای واکنشهای برگشت پذیر غیر درجه اول تجزیه و تحلیل مشکلتر است.

در مورد واکنشهای پشت سر هم با زنجیر طویل تر مثل :



شکل ۱۳- منحنی های غلظت - زمان برای زنجیره ای از واکنشهای پشت سر هم درجه اول مانند واکنشهای موازی

، در این مورد نیز استفاده از رآکتورهای جاری مفیدتر از راکتورهای ناپیوسته میباشد.

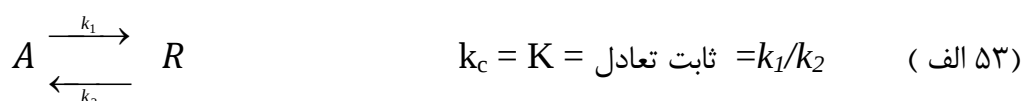
روش مطالعه مشابه حالت قبل است فقط نتایج از حالت دو مرحله ای پیچیده تر و مفصل تر خواهد

گردید . شکل ۱۳ شکل عمومی منحنی های غلظت - زمان را برای این حالت نشان می دهد .

واکنش های درجه اول برگشت پذیر :

با وجود آنکه هیچ واکنشی بطور کامل صورت نمی گیرد ، معهذا بسیاری از فعل و انفعالات را بدلیل بزرگ بودن ثابت تعادل می توان اصولا برگشت ناپذیر محسوب نمود . یعنی همان واکنش هایی که تابه حال در نظر گرفتیم . اکنون واکنش هائی را مورد مطالعه قرار می دهیم که در آنها نمی توان درجه تبدیل را کامل فرض کرد .

ساده ترین حالت واکنش برگشت پذیر تک ملکولی است .



در صورت شروع واکنش با نسبت غلظتهای $M=C_{RO}/C_{AO}$ معادله سرعت عبارت

خواهد شد از :

$$\Delta C_A/v_A = \Delta C_R/v_R$$

$$\Delta C_A/(-1) = \Delta C_R/(1) \quad \text{از موازنه استیوکیومتری}$$

$$C_A = (C_{A0} - C_{A0}X_A)$$

$$\Delta C_A = (-C_{A0}X_A)$$

$$C_R = (C_{R0} + C_{A0}X_A)$$

$$\frac{dC_R}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = k_1C_A - k_2C_R = k_1(C_{A0} - C_{A0}X_A) - k_2(C_{A0}M + C_{A0}X_A)$$

(۵۳ ب)

اما در حالت تعادل $dC_A/dt=0$ است . بنابراین از معادله ۵۳ درجه تبدیل A را در شرایط تعادل می توان بدست آورد .

$$K_C = \frac{C_{Re}}{C_{Ae}} = \frac{M + X_{Ae}}{1 - X_{Ae}}$$

و ثابت تعادل برابر خواهد بود با :

$$K_C = \frac{k_1}{k_2}$$

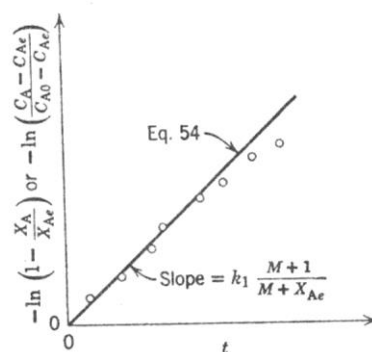
با ترکیب سه معادله فوق، رابطه سرعت را برحسب درجه تبدیل می توان بدست آورد:

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{k_1(M+1)}{M+X_{Ae}}(X_{Ae}-X_A)$$

در صورتیکه درجه تبدیل برحسب X_{Ae} در نظر گرفته شود این رابطه را می توان بصورت یک واکنش برگشت ناپذیر درجه اول مجازی فرض نمود که پس از انتگرال گیری خواهیم داشت:

$$-\ln\left(1 - \frac{X_A}{X_{Ae}}\right) = -\ln\frac{C_A - C_{Ae}}{C_{A0} - C_{Ae}} = \frac{M+1}{M+X_{Ae}} k_1 t \quad (54)$$

منحنی تغییرات $-\ln(1-X_A/X_{Ae})$ بر حسب زمان t همانطور که در شکل ۱۴ نشان داده شده است یک خط مستقیم می باشد. شباهت بین معادلات مربوط به واکنش های درجه اول برگشت پذیر و برگشت ناپذیر را با مقایسه معادلات ۱۲ و ۵۴ می توان دریافت. واکنش های برگشت پذیر را در صورتیکه غلظت بر حسب $C_A - C_{Ae}$ و یا غلظت مازاد بر مقدار تعادل سنجیده شود می توان برگشت ناپذیر در نظر گرفت. در اینصورت درجه تبدیل بصورت جزئی از حداکثر مقدار تبدیل در حد تعادل سنجیده می شود. می توان تصور کرد که واکنش های برگشت پذیر حالت خاصی از واکنش های برگشت ناپذیر هستند که در آنها $C_{Ae}=0$ یا $X_{Ae}=1$ و یا $K_C=\infty$ است.



شکل ۱۴- امتحان واکنش برگشت پذیر تک ملکولی بمعادله ۵۳

واکنش های برگشت پذیر درجه دوم - برای واکنش های دو ملکولی درجه دوم بمعادلات زیر :



با محدودیت $C_{A0} = C_{B0}$ و $C_{R0} = C_{S0} = 0$ باشد ، معادلات انتگرال گرفته شده حاصل با یکدیگر

مشابه بوده و بصورت زیر می باشد :

$$\ln \frac{X_{Ae} - (2X_{Ae} - 1)X_A}{X_{Ae} - X_A} = 2k_1 \left(\frac{1}{X_{Ae}} - 1 \right) C_{A0} t$$

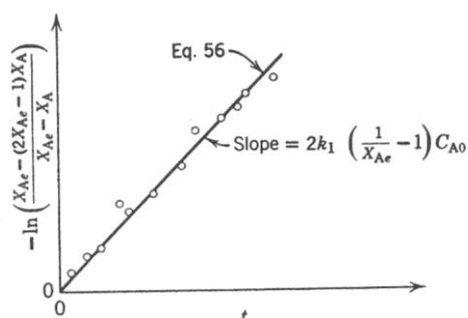
رسم یک منحنی مطابق شکل ۱۵ برای امتحان صحت معادله فوق کافی است .

واکنش های برگشت پذیر ، **حالت کلی** - برای درجاتی به غیر از یک و دو ، انتگرال گیری از

معادلات سرعت بسیار مشکل است . بنابراین در صورتیکه معادلات ۵۴ و ۵۶ با نتایج تجربی

موجود مطابقت نداشته باشد ، جستجو برای بدست آوردن یک معادله سرعت مناسب یا روش

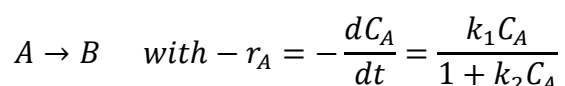
دیفرانسیل آسانتر و بهتر است .



شکل ۱۵ - امتحان صحت واکنش برگشت پذیر دو ملکولی بمعادله ۵۵

واکنش هائی با درجات انتقالی

در جستجو برای یافتن معادله سرعت ممکن است دیده شود که در غلظت های زیاد ترکیب شوندگان نتایج موجود با یک درجه معین و در غلظت های پائین تر با درجه دیگری مطابقت داشته باشند. در زیر نمونه هائی از معادلات سرعت که با این قبیل نتایج وفق می دهند داده می شود. انتقال از درجه پائین تر به بالاتر با نقصان غلظت ترکیب شونده - واکنش زیر را در نظر می گیریم.



از این معادله سرعت دیده می شود که :

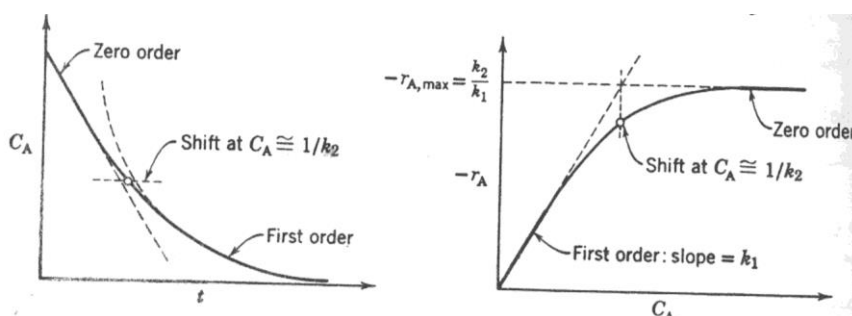
در غلظت زیاد C_A - واکنش از درجه صفر بوده و ثابت سرعت عبارتست از K_1/K_2

(یا $K_2 C_A \gg 1$) از یک صرفنظر می کنیم .

در غلظت کم C_A - واکنش از درجه یک و ثابت سرعت برابر K است .

(یا $K_2 C_A \ll 1$)

این حالت در شکل ۱۶ نشان داده شده است .



شکل ۱۶ - مشخصات یک واکنش بمعادله ۵۷

برای بکار بردن روش انتگرال، در معادله ۵۷ متغیرها را جدا نموده و انتگرال می گیریم.

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} + k_2(C_{A0} - C_A) = k_1 \quad (۵۸ \text{ الف})$$

یا

$$\frac{\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)}{C_{A0} - C_A} = -k_2 + \frac{k_1 t}{C_{A0} - C_A} \quad (۵۸ \text{ ب})$$

امتحان صحت چنین معادله ای در شکل ۱۷ نشان داده شده است.

با استدلال مشابهی میتوان نشان داد که در یک واکنش به معادله کلی سرعت

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A^m}{1 + k_2 C_A^n} \quad (۵۹)$$

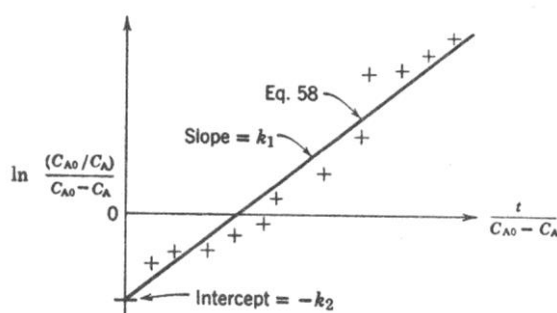
هنگامی که غلظت A نقصان می یابد واکنش از درجه m-n به درجه m انتقال خواهد یافت.

عمل انتقال وقتی صورت می گیرد که $k_2 C_A^n \cong 1$ باشد. بنابراین از این معادلات برای توضیح

این نوع نتایج تجربی استفاده به عمل می آید. یک نوع دیگر از معادلاتی که برای توضیح چنین

انتقالی می توان بکار برد بصورت زیر است:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A^m}{(1 + k_2 C_A)^n} \quad (۶۰)$$



شکل ۱۷ - امتحان صحت معادله ۵۷ بروش انتگرال

مطالعه مکانیسم واکنش یکی از دو نوع معادله سرعت را پیش بینی می نماید .

معادله سرعت ۵۷ و برخی دیگر از انواع آن برای توضیح تعداد زیادی از واکنش های متفاوت مورد استفاده قرار می گیرند . مثلاً در سیستم های متجانس از این نوع معادلات برای بیان واکنش های آنزیمی استفاده می شود . همچنین این قبیل روابط را در مورد واکنش هایی که در سطح کاتالیزر انجام می گیرد بکار می برند .

بطور کلی در مکانیسم واکنش ها ، این قبیل معادلات وقتی حاصل می شوند که مرحله کنترل کننده سرعت واکنش مشتمل بر پیوستگی ترکیب شونده با کمیتی باشد که به مقداری محدود ولی ثابت موجود است . مثلاً پیوستگی ترکیب شونده با آنزیم و تشکیل کمپلکس و یا پیوستگی ترکیب شونده گازی با نقاط فعال موجود در سطح کاتالیزر .

انتقال از درجه بالا به پائین یا نقصان غلظت - این کیفیت را می توان با در نظر گرفتن دو واکنش رقابتی در مسیرهای مختلف و با درجات متفاوت توضیح داد . به عنوان مثال تجزیه A را در دو مسیر با درجات صفر و یک در نظر می گیریم .

(۶۱ الف)

$$\text{Path: } (-r_A)_1 = -\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_1 = k_1$$

$$\text{Path: } (-r_A)_2 = -\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_2 = k_2 C_A$$

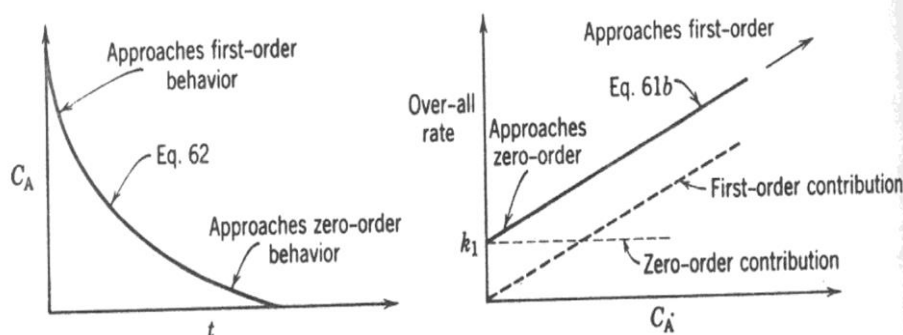
از بین رفتن کلی A برابر با مجموع تجزیه A در دو مسیر می باشد . یا

$$(-r_A)_{overall} = -\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{overall} = k_1 + k_2 C_A \quad (۶۱ ب)$$

در غلظت‌های پائین، واکنش با درجه کمتر فائق است و بالعکس، بنابراین در غلظت‌های کمتر درجه واکنش به سمت صفر می‌رود و در غلظت‌های بیشتر به سمت یک میل می‌نماید. این خاصیت در شکل ۲۸ نمایش داده شده است.

آسانترین راه برای امتحان این شکل از معادله سرعت، تحقیق صحت آن در مورد واکنش درجه یک و سپس درجه صفر از روش انتگرال است و به این ترتیب ثابت‌های سرعت k_1 و k_2 بدست می‌آیند. سپس معادله انتگرال گرفته شده کامل را بروش ترسیمی مطابق شکل (۶۱ ب) آزمایش می‌کنند این معادله بصورت زیر می‌باشد:

$$-\ln\left(\frac{k_1 + k_2 C_{A0}}{k_1 + k_2 C_A}\right) = k_2 t \quad (۶۲)$$



شکل ۱۸ - خاصیت یک سیستم واکنش که از معادله ۶۱ تبعیت می‌نماید.

تجزیه و تحلیل نتایج بروش دیفرانسیل

در روش دیفرانسیل در تجزیه و تحلیل نتایج مستقیماً معادله دیفرانسیلی سرعت را امتحان مینمایند. به این ترتیب که تمام حمله های موجود در معادله را که شامل (dC_i/dt) نیز میشود معین نموده و سپس دقت تطابق معادله را با نتایج تجربی می سنجند. ممکن است برنامه آزمایشی را بشکلی ترتیب داد که معادله کامل سرعت مورد امتحان قرار گیرد یا قسمتهای مختلف معادله سرعت بطور مجزا آزمایش شده و از ترکیب و تجمع آنها معادله کامل بدست آید. این دو روش به نوبت تشریح می گردند.

تجزیه و تحلیل معادله کامل سرعت - تجزیه و تحلیل معادله کامل سرعت بروش دیفرانسیل بطور خلاصه بشرح زیر صورت می گیرد.

۱- یک مکانیسم برای واکنش فرض نموده و از روی آن معادله سرعت را بدست می آوریم.

مانند روش انتگرال این معادله به یکی از اشکال زیر خواهد بود.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = f(k, C) \quad (5)$$

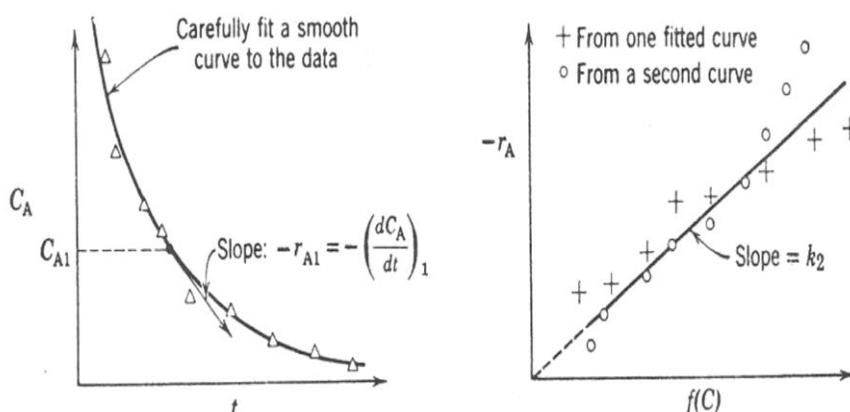
$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kf(C) \quad (6)$$

در صورتیکه معادله بشکل اخیر باشد، طبق مرحله دوم عمل می نمائیم و در صورتیکه مانند شکل اول باشد مطابق توضیحات مرحله ۶ رفتار می کنیم.

۲- با انجام آزمایش تغییرات غلظت برحسب زمان را بدست آورده و روی شکل مشخص

مینمائیم.

- ۳- یک منحنی از بین این نقاط می گذاریم .
- ۴- شیب منحنی حاصل را در نقاط مناسبی بدست می آوریم ، این شیب ها ، dC_A/dt ،
و در حقیقت سرعت واکنش در این نقاط می باشند .
- ۵- در هر نقطه $f(C)$ را مشخص می نمائیم .
- ۶- تغییرات (dC_A/dt) - را برحسب $f(C)$ رسم می کنیم . در صورتیکه خط مستقیمی بدست آید که از مبدا مختصات بگذرد ، معادله سرعت با نتایج موجود مطابقت خواهد داشت در غیر این صورت معادله دیگری باید امتحان شود . شکل ۱۹ این روش را نشان میدهد .



شکل ۱۹- امتحان معادله سرعت بشکل $-r_A = kf(C)$ بروش دیفرانسیل

نکات حساس و مهم در این روش مراحل ۳ و ۴ می باشند . حتی وجود اندکی تردید در شکل منحنی رسم شده ایجاد شبهه فراوانی در محاسبه شیب ها می نماید . بنابراین توصیه می شود که تغییرات C_A برحسب t روی صفحه بزرگی مشخص گردیده و منحنی هائی بطور آزاد و بوسیله چندین نفر از بین این نقاط عبور داده شود و متوسط مقادیر شیب های حاصل محاسبه گردد .

اگر معادله سرعتی که باید امتحان شود بشکل رابطه ۶ باشد در آنصورت تجزیه و تحلیل مسئله پیچیده تر می شود و برای پیدا کردن ثابت های سرعت به حدس و خطا و یا روش کمترین مربعات غیر خطی (nonlinear least-squares analysis) نیاز خواهد بود .

در چنین حالاتی مرجح است که به تحلیل جزء به جزء معادله سرعت که در ذیل مورد بحث قرار می گیرد اقدام شود. در مورد بعضی از معادلات ساده تر با محاسبات ریاضی ممکنست معادله ای بدست آورد که مناسب برای امتحان ترسیمی باشد.

به عنوان مثال ، معادله سرعت زیر را در نظر می گیریم.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A}$$

که تجزیه و تحلیل آن به روش انتگرال اخیراً توضیح داده شد. به روش دیفرانسیل می توان $-r_A$ را بر حسب C_A بوسیله مراحل ۱ تا ۴ بدست آورد. ولی نمی توان تا مراحل ۵ و ۶ پیش رفت . بنابر این برای پیدا کردن معادله مناسب ، رابطه ۵۷ را به شکل دیگری می نویسیم.

اگر این معادله را معکوس نماییم خواهیم داشت:

$$\frac{1}{(-r_A)} = \frac{1}{k_1 C_A} + \frac{k_2}{k_1}$$

تغییرات $1/(-r_A)$ بر حسب $1/C_A$ همانطور که در شکل ۲۰ نشان داده شده است خطی است.

تغییر دیگری در معادله فوق (ضرب معادله ۶۳ در $(k_1(-r_A)/k_2)$) شکل خاصی حاصل می نماید که مناسب برای امتحان ترسیمی است.

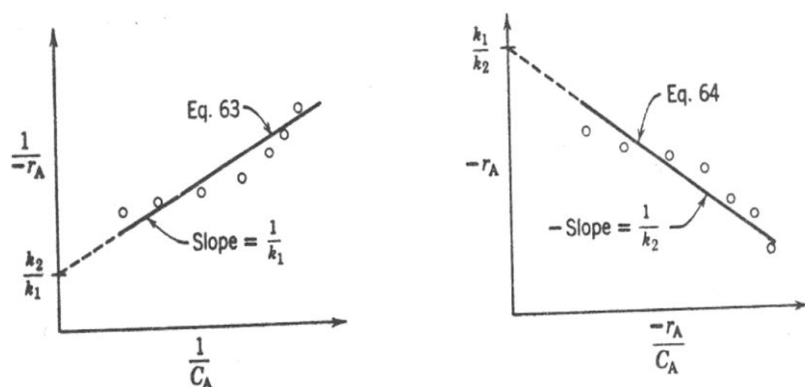
$$(-r_A) = \frac{k_1}{k_2} - \frac{1}{k_2} \left[\frac{(-r_A)}{C_A} \right]$$

منحنی تغییرات $-r_A$ بر حسب $(-r_A)/C_A$ همچنانکه در شکل ۲۰ نموده شده خطی است.

هر موقع که معادله سرعت را بتوان با تغییراتی به صورتی درآورد که یک رابطه خطی حاصل نماید ، روش ساده ای برای امتحان بدست آمده است.

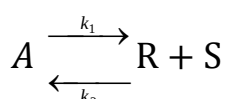
تجزیه و تحلیل جز به جز معادله سرعت - می توان از مشکلات موجود در امتحان یک معادله کامل

سرعت به شکل (۵) با ترتیب دادن برنامه آزمایشی به ترتیبی که هر جز معادله کامل توسط



شکل ۲۰- دو روش دیفرانسیلی برای امتحان معادله سرعت بشکل $-r_A = k_1 C_A / (1 + K_1 C_A)$

آزمایش جداگانه ای به دست آید پرهیز نمود، به خصوص هنگامیکه معادله خاصی در نظر باشد راه نزدیک شدن تدریجی به رابطه کامل بسیار مفید است. برای توضیح این مطلب واکنش غیر ابتدایی زیر را در نظر می گیریم.



و فرض می کنیم در صورتیکه واکنش را با حضور A یا R و S آغاز نماییم در آخر با مخلوطی از سه جسم سرو کار پیدا خواهیم نمود. می توان انتظار داشت که یکی از معادلات زیر با نتایج تجربی وفق دهد.

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^a - k_2 C_R^r C_S^s \quad (الف۶۵)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A - k_2 C_R^2 C_S}{1 + k_3 C_S} \quad (الف۶۶)$$

چگونه ممکنست چنین چیزی را تحقیق نمود؟

می توان از روش مجزا کردن (method of isolation) استفاده کرد که در آن آزمایشهای سرعت را در غیاب برخی از اجسام داخل واکنش انجام می دهند. مثلاً واکنش را فقط با A آغاز نموده و قبل از آنکه غلظتهای R و S به مقدار قابل توجهی برسند آنرا متوقف می نمایند. به این ترتیب معادله های سرعت فوق به شکل زیر ساده می شوند:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^a \quad (65)$$

و

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1' C_A \quad (66)$$

تطبیق نتایج تجربی با این معادلات به مراتب ساده تر از رابطه کامل است. به همین ترتیب در صورتیکه واکنش را با حضور R و S به تنهایی آغاز نموده و قبل از آنکه مقدار A قابل توجه شود آنرا متوقف نماییم ، با معادلات ساده زیر سرو کار خواهیم داشت:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_R^r C_S^s \quad (65)$$

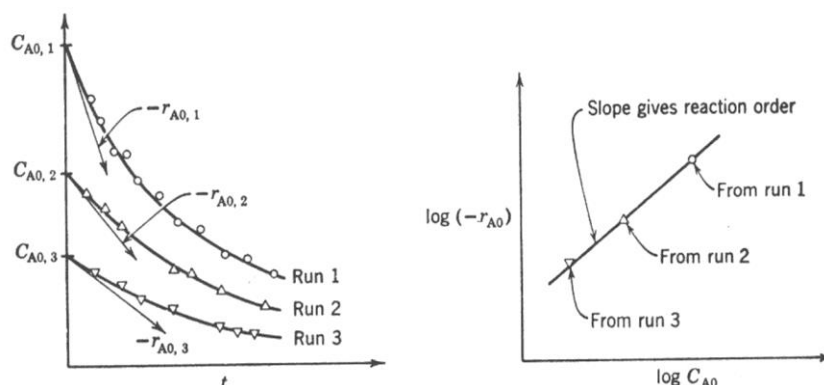
$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_2 C_R^2 C_S}{1+k_3 C_S} \quad (66)$$

با روش تقریباً مشابه دیگری بنام "روش سرعتهای اولیه"(method of initial rates) نیز می توان به همین نتیجه رسید. در این حالت برای ترکیب های نسبی مختلف خوراک ورودی با یک رشته آزمایش ، تغییرات C_A را بر حسب زمان به دست می آورند ، و در هر مورد نتایج را تا شرایط اولیه برون یابی کرده و سرعت ابتدائی را محاسبه می نمایند.

به عنوان مثال برای امتحان معادله (65) مقادیر متعددی از C_{A0} را اختیار می نمایند و به روش نموده شده در شکل ۲۱ آزمایش را انجام می دهند.

بعضی اوقات درجه واکنشی که از راه آزمایش زمانی به دست می آید با آنچه از طریق سرعتهای ابتدایی حاصل می شود متفاوت است. در چنین حالتی مسلماً با یک سینتیک پیچیده سرو کار

میباشد که در آن محصولات واکنش روی سرعت اثر می گذارد به طریقی که درجه حقیقی واکنش با آنچه از طریق آزمایش زمانی به دست می آید تفاوت پیدا می کند. برای جلوگیری از تفسیر ناصحیح نتایج سرعت توصیه می شود که درجه واکنش را از دو طریق غلظت - زمان و سرعتهای اولیه به دست آورده و با یکدیگر مقایسه نمود.



شکل ۲۱ - کاربرد روش سرعتهای در امتحان یک معادله سرعت درجه n ام

راه دیگر استفاده از روش کمترین مربعات است که به خصوص برای تطبیق معادلاتی به شکل ۶۷ مورد استفاده قرار می گیرد.

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^a C_B^b \dots \quad (۶۷)$$

که مقادیر k و a و b را باید به دست آورد. این روش به ترتیب زیر انجام می گیرد. ابتدا از معادله ۶۷ لگاریتم می گیریم.

$$\log\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \log k + a \log C_A + b \log C_B + \dots$$

که در حقیقت به شکل $Y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots$

می باشد. این مسئله را می توان حل نمود و بهترین مقادیر را برای $a_0 = \log k$ و $a_1 = a$

و $a_2 = b$ ، غیره به دست آورد. (نگاه کنید به Levenspiel و همکاران ۱۹۵۶)

از راه دیگر یعنی روش غلظتهای زیاد (method of excess) ممکنست درجات a و b را به

ترتیب توسط آزمایشهای جداگانه ای حاصل نمود. به این شکل که به جز یک سازنده غلظت بقیه سازندگان را بسیار بزرگ اختیار کرد. مثلاً در صورتیکه به جز A بقیه غلظتها بسیار بزرگ باشد، این غلظتها در طول واکنش تقریباً ثابت خواهند ماند. و بنابراین معادله ۶۷ به رابطه زیر ساده میشود.

$$-\frac{dC_A}{dt} = k(C_{B0}^b \dots) C_A^a$$

که تنها با رسم تغییرات $(- (dC_A/dt))$ - بر حسب C_A روی محورهای لگاریتمی میتوان آنها را حل نمود در مورد هر نوع مسئله ای در طرح برنامه آزمایشی باید از قضاوت صحیح استفاده کرد. معمولاً نکات و نتایج حاصل از هر آزمایش را ممکن است بصورت راهنما در آزمایش های بعدی مورد استفاده قرار داد. لازم به توضیح نیست که پس از تعیین اجزای مختلف معادله سرعت باید معادله کامل حاصل را برای تحقیق آنکه کلیه نکات لازم در آن گنجانده شده است بروش انتگرال امتحان کرد. در این آزمایش بایستی کلیه مواد موجود بوده و غلظتهای آنها تا حدود زیادی تغییر نماید. بالاخره معادله سرعت باید دارای چنان شکلی باشد و ثابتهای آن چنان به یکدیگر مربوط باشد که وقتی ترکیبهای نسبی به سمت حالت تعادل می رود سرعت نیز بسوی صفر میل کند.

راکتور ناپیوسته و حجم متغیر

معادله عمومی سرعت تغییر سازنده i در یک سیستم با حجم ثابت یا متغیر عبارتند از:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d(C_i V)}{dt} = \frac{1}{V} \frac{V dC_i + C_i dV}{dt}$$

یا

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} + \frac{C_i}{V} \frac{dV}{dt}$$

بنابراین لازمه بدست آوردن r_i تعیین دو حمله مختلف می باشد، خوشبختانه در مورد سیستمهای حجم ثابت دومین حمله حذف شده و رابطه ساده زیر بدست می آید .

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} \quad (1)$$

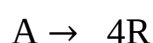
در راکتورهای حجم متغیر نیز می توان از معادله مفصل و دو حمله ای ۶۸ احتراز نمود در صورتیکه بجای متغیر غلظت از درجه تبدیل استفاده شود . این حالت ساده وقتی بدست می آید که فرض شود حجم سیستم با درجه تبدیل بصورت خطی تغییر می نماید . یا :

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A) \quad (۶۹)$$

که در معادله اخیر ε_A عبارت از **تغییر حجم سیستم از حالت خالص تا تبدیل کامل سازنده A** **میباشد** یعنی:

$$\varepsilon_A = \frac{V_{X_A=1} - V_{X_A=0}}{V_{X_A=0}} \quad (۷۰)$$

به عنوان مثال واکنش گازی ایزوترمال زیر را در نظر می گیریم:



اگر واکنش با سازنده خالص A شروع شده باشد داریم:

$$\varepsilon_A = \frac{4 - 1}{1} = 3$$

ولی اگر ۵۰٪ جسم بی اثر در ابتدا موجود باشد ، دو حجم مخلوط اولیه پس از تبدیل کامل ، پنج حجم محصول تولید خواهد نمود، در این حالت:

$$\varepsilon_A = \frac{5 - 2}{2} = 1.5$$

بنابراین دیده می شود که در ε_A معادله شیمیایی و وجود اجسام بی اثر توأماً در نظر گرفته میشود. با توجه به آنکه:

$$N_A = N_{A0}(1 - X_A) \quad (71)$$

پس از ترکیب با معادله ۶۹ خواهیم داشت:

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0}(1 - X_A)}{V_0(1 + \varepsilon_A X_A)} = C_{A0} \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A}$$

یعنی:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \quad \text{or} \quad X_A = \frac{1 - C_A/C_{A0}}{1 + \varepsilon_A C_A/C_{A0}} \quad (72)$$

معادلات فوق که فرض ۶۹ در آنها صدق می نماید، روابط بین درجه تبدیل و غلظت را در مورد سیستمهای حجم متغیر (یا حجم مخصوص متغیر) به دست میدهند.

با در دست بودن چنین روابطی، معادله ۶۸ که برای جسم A نوشته شده به صورت زیر در می آید.

یا

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{V_0(1 + \varepsilon_A X_A)} \frac{N_{A0} d(1 - X_A)}{dt} \quad (73)$$

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{1 + \varepsilon_A X_A} \frac{dX_A}{dt}$$

که مسلماً ساده تر از معادله ۶۸ می باشد. باید توجه داشت که اگر جرم مخصوص سیستم ثابت باشد ε_A برابر صفر شده و معادله ۷۳ به رابطه ۱ ساده می شود.

محاسباتی که از این پس انجام می دهیم بر این فرض استوار است که تغییر حجم سیستم با درجه تبدیل مطابق معادله ۶۹ به صورت خطی است. این فرض قابل قبول بوده و در موارد عملی برای واکنشهایی که توسط یک معادله شیمیایی مشخص گردیده و بطور ایزوترمال در فشار ثابت و یا پاره ای اوقات بصورت آدیاباتیک در فشار ثابت صورت می گیرند صادق می باشد. در مواقعی که چنین فرضی صحیح به نظر نرسد، بایستی رابطه واقعی بین V و X_A یا p و X_A در معادله ۷۳ بکار برده شود و همچنین برای ارتباط C_A به X_A از آن استفاده گردد. بدیهی است که در چنین حالتی

محاسبات و تجزیه و تحلیل مشکلتر شده و به این دلیل تا حد امکان در مطالعات سرعت واکنشها از این موارد پرهیز می نمایند.

تجزیه و تحلیل بروش دیفرانسیل

روش دیفرانسیل در مورد تجزیه و تحلیل نتایج حاصل از واکنشهای ایزوترمال و حجم متغیر مانند حالت حجم ثابت است تنها با این تفاوت که به جای $\frac{dC_A}{dt}$ عبارت $C_A \frac{d \ln V}{dt} + \frac{dC_A}{dt}$ و یا بهتر $\frac{C_{A0}}{1+\varepsilon_A X_A} \frac{dX_A}{dt}$ را قرار می دهیم.

تجزیه و تحلیل به روش انتگرال

در روش انتگرال برای تجزیه و تحلیل نتایج لازمست که از معادله سرعتی که باید آزمایش گردد انتگرال گرفته شود. تابع C بر حسب t حاصل را سپس با نتایج تجربی مطابقت می نمایند. مثلاً برای ترکیب شونده A داریم:

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \frac{C_{A0}}{1 + \varepsilon_A X_A} \frac{dX_A}{dt}$$

پس از گرفتن انتگرال خواهیم داشت:

$$C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1+\varepsilon_A X_A)(-r_A)} = t \quad (74)$$

این عبارت در مورد راکتورهای ناپیوسته که حجم تابعی خطی از درجه تبدیل مواد باشد صادق است. اکنون معادلات سرعتی را که انتگرال گیری از آنها ساده است در نظر می گیریم. تعداد این قبیل معادلات با مقایسه با روابط موجود در مورد راکتورهای با حجم ثابت اندک می باشد.

نظر به آنکه پیشرفت واکنش بر طبق رابطه ۶۹ مستقیماً با تغییرات حجمی ارتباط داده شده است شکل انتگرال گرفته شده معادلات نیز بر حسب تغییرات حجم سیستم به دست می آیند

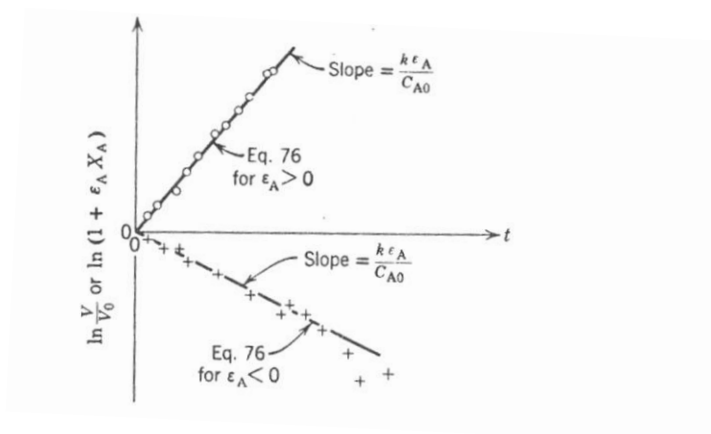
واکنشهای درجه صفر - در یک واکنش متجانس از درجه صفر، معادله سرعت تغییر یک ترکیب شونده مانند A مستقل از غلظت مواد می باشد یا :

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \frac{C_{A0}}{1+\varepsilon_A X_A} \frac{dX_A}{dt} = k \quad (75)$$

با استفاده از معادلات ۷۴ و ۶۹ پس از انتگرال گیری خواهیم داشت:

$$C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1+\varepsilon_A X_A} = \frac{C_{A0}}{\varepsilon_A} \ln(1 + \varepsilon_A X_A) = \frac{C_{A0}}{\varepsilon_A} \ln \frac{V}{V_0} = kt \quad (76)$$

همچنانکه در شکل ۲۲ نموده شده است رسم لگاریتم تغییرات حجم بر حسب زمان خط مستقیمی با شیب $k\varepsilon_A/C_{A0}$ حاصل خواهد نمود.



شکل ۲۲- امتحان یک واکنش متجانس درجه صفر به معادله ۷۵، در یک راکتور با فشار ثابت و حجم متغیر

واکنشهای درجه یک- در یک واکنش تک ملکولی از درجه یک سرعت تغییر ترکیب شونده A

عبارتست از :

$$-r_A = \frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = kC_A \quad (77)$$

این معادله را پس از ترکیب با رابطه ۷۲ و ۷۳ برحسب درجه تبدیل میتوان بدست داد

$$-r_A = \frac{C}{1+\varepsilon_A X_A} \frac{dX_A}{dt} = \frac{kC_{A0}(1-X_A)}{1+\varepsilon_A X_A} \quad (78)$$

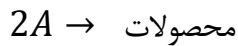
پس از جدا کردن متغیرها و انتگرال گیری با استفاده از معادله ۶۹ خواهیم داشت:

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1+X_A} = -\ln(1-X_A) = -\ln\left(1 - \frac{\Delta V}{\varepsilon_A V_0}\right) = kt \quad (79)$$

رسم معادله ۷۹ روی کاغذ های نیمه لگاریتمی مطابق شکل ۲۳ خط مستقیمی با ضریب زاویه k حاصل می نماید.

مقایسه این نتیجه با آنچه که در مورد سیستم های با حجم ثابت به دست آمد ، نشان می دهد که درجه تبدیل در هر زمان در هر دو مورد یکسان است ، معهذا، غلظت مواد در دو حالت برابر نمیباشد .

واکنشهای درجه دوم- در یک واکنش دو ملکولی از درجه دوم مثل :



معادله سرعت ترکیب A عبارتست از :

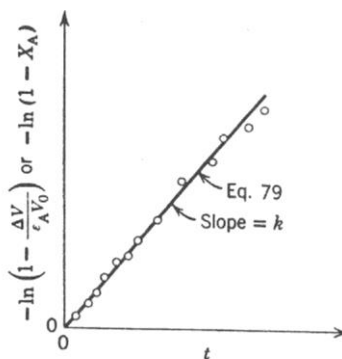
$$-r_A = kC_A^2 \quad (80)$$

با استفاده از روابط ۷۲ و ۷۳ معادله اخیر را می توان بر حسب درجه تبدیل به دست داد .

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{1+\varepsilon_A X_A} \frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}^2 \left(\frac{1-X_A}{1+\varepsilon_A X_A}\right)^2 \quad (81)$$

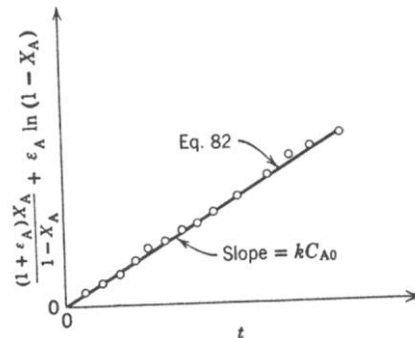
پس از جدا کردن متغیرها و شکستن معادله با اجزا کوچکتر و انتگرال گیری خواهیم داشت:

$$\int_0^{X_A} \frac{1+\varepsilon_A X_A}{(1-X_A)^2} dX_A = \frac{(1+\varepsilon_A)X_A}{1-X_A} + \varepsilon_A \ln(1-X_A) = kC_{A0}t \quad (82)$$



شکل ۲۳- امتحان یک واکنش درجه اول بمعادله ۷۷ در یک راکتور فشار ثابت و حجم متغیر

با استفاده از معادله ۶۹ میتوان این رابطه را به صورت تابع V بر حسب t نوشت. در شکل ۲۴ روش امتحان چنین معادله سرعتی نشان داده شده است.



شکل ۲۴ - امتحان یک واکنش درجه دوم بمعادله ۸۰ در یک راکتور فشار ثابت و حجم متغیر

واکنشهای درجه n ام و غیره- در یک واکنش از درجه n به صورت :

$$-r_A = kC_A^n = kC_{A0}^n \left(\frac{1-X}{1+\varepsilon_A X_A} \right)^n \quad (۸۳)$$

معادله ۷۴ به شکل زیر نوشته می شود.

$$\int_0^{X_A} \frac{(1 + \varepsilon_A X_A)^{n-1}}{(1 - X_A)^n} = C_{A0}^{n-1} k t$$

این رابطه به سادگی قابل انتگرال قابل انتگرال گیری نیست و به این دلیل در مورد این قبیل واکنشها بایستی از معادله ۷۴ و با استفاده از یک رابطه سرعت فرضی به طور ترسیمی انتگرال گرفته شده و سپس تحقیق شود که آیا معادله حاصل با زمان واکنش به طور متناسب افزایش میابد یا خیر.

دما و سرعت واکنش

تا به حال ما اثر غلظت مواد ترکیب شونده و محصولات را بر روی سرعت واکنش در یک دمای ثابت مطالعه نموده ایم. برای به دست آوردن معادله کامل سرعت بایستی نقش دما را در سرعت واکنش نیز بدانیم. یک معادله معمولی سرعت به شکل زیر می باشد:

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = kf(C)$$

می دانیم که ثابت سرعت واکنش یعنی عامل مستقل از غلظت است که تابع دما می باشد در صورتیکه حمله تابع غلظت یعنی (C) معمولاً در درجات حرارت مختلف شکل واحدی دارد. از نظر تئوری در واکنشهای ابتدایی ثابت سرعت واکنش به یکی از صورتهای زیر تابع دما می باشد.

۱- به موجب قانون آرنوس

$$k \propto e^{-E/RT}$$

۲- به موجب تئوریهای برخوردی یا حالت واسطه:

$$k \propto T^m e^{-E/RT}$$

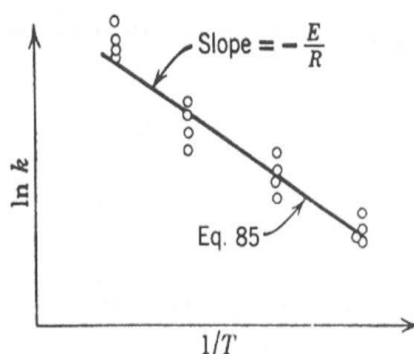
در فصل دوم نشان دادیم که معادله اخیر به دلیل آنکه تغییرات حمله اکسپونانسیل با دما از جمله T^m بسیار بزرگ تر است معمولاً به قانون آرنوس ساده می شود.

حتی در مورد واکنشهای غیر ابتدایی نیز که ثابت سرعت در حقیقت متشکل از چند ثابت سرعت مراحل ابتدایی است، نشان داده اند که این ثابت با دما به صورت $e^{-E/RT}$ تغییر می نماید.

به این ترتیب پس از به دست آوردن جمله تابع غلظت در معادله سرعت واکنش، بایستی تغییرات ثابت سرعت را با استفاده از یک تابع از نوع آرنوس به شکل زیر محاسبه کرد.

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

این امر با رسم منحنی تغییرات $\ln k$ بر حسب $1/T$ مانند آنچه که در شکل ۲۵ نشان داده شده به سادگی حاصل می گردد. بالاخره همانطور که در فصل دوم اشاره شد ثابت نماندن مقدار E با تغییر درجه حرارت منعکس کننده تغییری در عامل کنترل کننده مکانیسم واکنش می باشد. نظر به آنکه این پدیده ممکنست با تغییراتی در حمله تابع غلظت همراه باشد بایستی این موضوع نیز امتحان گردد.



شکل ۲۵- وابستگی واکنش به دما مطابق قانون آرنیوس

بررسی نتایج اندازه گیری فشار کلی در یک سیستم با حجم ثابت - برای واکنش های گازی

در دمای ثابت که تعداد مول های اجسام در طول واکنش تغییر می نماید ، میتوان معادله ای بدست آورد که تغییرات فشار کل سیستم را به تغییرات غلظت یا فشار جزئی هر سازنده مربوط نماید . ابتداء یک معادله شیمیائی کلی نوشته و تعداد مولهای هر سازنده را در ذیل آن سازنده مشخص می نمائیم .



...

moles at time 0 :	N_{AO}	N_{BO}	N_{RO}	N_{SO}	N_{inert}
moles at time t :	$N_{AO} - ax$	$N_{BO} - bx$	$N_{RO} + rx$	$N_{SO} + sx$	N_{inert}

تعداد کل ملکول هائی که در ابتدا در سیستم موجود است عبارتست از :

$$N_O = N_{AO} + N_{BO} + \dots + N_{RO} + N_{SO} + \dots + N_{inert}$$

ولی در لحظه t این تعداد خواهد شد .

$$N = N_0 + x (r + s + \dots - a - b - \dots) = N_0 + x \Delta n$$

$$x = (N - N_0) / \Delta n$$

که :

$$\Delta n = r + s + \dots - a - b - \dots$$

با فرض آنکه قانون گازهای کامل صادق باشد ، برای هر سازنده ای مانند A موجود در سیستم به

حجم V خواهیم داشت :

$$C_A = \frac{P_A}{RT} = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0} - ax}{V}$$

با ترکیب دو رابطه اخیر :

$$C_A = \frac{N_{A0}}{V} - \frac{a}{\Delta n} \frac{N - N_0}{V}$$

یا

$$p_A = C_A RT = p_{A0} - \frac{a}{\Delta n} (\pi - \pi_0)$$

معادله (۳) غلظت یا فشار جزئی سازنده A را بصورت تابعی از فشار کل سیستم (π) در هر لحظه

فشار جزئی اولیه A P_{A0} و فشار کل اول سیستم بدست می دهد . بطریق مشابهی برای

هر محصول مثل R خواهیم داشت .

$$p_R = C_R RT = p_{R0} + \frac{r}{\Delta n} (\pi - \pi_0)$$

معادلات (۳) و (۴) روابط مطلوب بین فشار کل سیستم و فشارهای جزئی اجسام ترکیب شونده

می باشند . باید تاکید شود در صورتی که رابطه دقیق شیمیایی معلوم نبوده و یا برای توضیح

دانشگاه سمنان-دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز- دکتر لطف اللهی - سینتیک و

طرح راکتور - فصل سوم

واکنش به پیش از یک رابطه استوکیو متری احتیاج باشد ، روش فشار کل قابل استفاده نخواهد

بود.