

# فصل سوم

تفسیر نتایج حاصل از واکنش در

راکتورهای ناپیوسته

## فهرست

۳-۱: مقدمه

۳-۲: درجه تبدیل

۳-۳: روشهای بررسی نتایج سرعت واکنش

۳-۴: تجزیه و تحلیل برخی واکنشها با استفاده از روش انتگرالی

۳-۵: واکنشهای چندگانه

۳-۶: واکنشهای برگشت پذیر

۳-۷: محاسبه غلظت اجزاء در سیستم های گازی حجم ثابت توسط اندازه گیری فشار کل

۳-۸: راکتور ناپیوسته حجم متغیر

۳-۱: مقدمه

در فصل قبل دیدیم که معادله سرعت واکنش دارای دو بخش است؛ یکی مربوط به غلظت و یکی مربوط به دما:

$$-r_A = f(C_A, T) = f_1(C_A) \cdot f_2(T)$$

برای تعیین معادله سرعت یک واکنش ابتدا عبارت مربوط به غلظت را در یک دمای ثابت تعیین می کنند؛ و سپس عبارت مربوط به دما را در غلظت ثابت تعیین می کنند. دستگاهها و تجهیزاتی که برای تعیین سینتیک واکنش و معادله ی سرعت از آنها استفاده می شود، به دو دسته پیوسته و ناپیوسته تقسیم می شوند؛ که در این فصل به تجزیه و تحلیل نتایج حاصل از واکنشها در راکتورهای ناپیوسته می پردازیم. راکتور ناپیوسته ظرفی است که مواد واکنشگر در آن ریخته شده و میزان پیشرفت واکنش در زمانهای مختلف اندازه گیری می شود. در این راکتور در حین انجام فرآیند نه ورودی داریم و نه خروجی و غلظت با مکان تغییر نمی کند و تنها تابع زمان است.

### ۳-۲: درجه تبدیل

میزان تبدیل یا درجه تبدیل یک ماده عبارتست از جزئی از یک واکنش دهنده که به محصول تبدیل شده است  $(X_A)$ ؛ اگر مقدار اولیه A را در لحظه ی صفر با  $N_{A0}$  و مقدار همین جزء را در لحظه t با  $N_A$  نشان دهیم، میزان تبدیل A از رابطه زیر محاسبه می شود:

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

اگر حجم ثابت باشد:

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} = 1 - \frac{N_A/V}{N_{A0}/V} = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}}$$

که از رابطه فوق روابط زیر نیز حاصل می شود (که همگی باید حفظ شوند):

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}$$

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - X_A$$

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A)$$

$$dC_A = -C_{A0} \cdot dX_A \rightarrow -r_A = -\frac{dC_A}{dt} = C_{A0} \frac{dX_A}{dt}$$

(در انتهای فصل خواهیم دید که در حالت حجم متغیر این تعاریف متفاوت خواهد بود).

### ۳-۳: روشهای بررسی نتایج سرعت

دو روش برای تفسیر نتایج و تعیین معادله سرعت یک واکنش وجود دارد: ۱- روش دیفرانسیلی ۲- روش انتگرالی که ما در این درس بر اساس روش انتگرالی عمل می کنیم.

در روش انتگرالی ابتدا یک تابع غلظت  $f(C)$  حدس می‌زنیم؛ سپس با انجام یک سری عملیات ریاضی معادله سرعت را به یک معادله خطی تبدیل می‌کنیم. سپس این خط را با استفاده از داده‌های تجربی رسم می‌کنیم. اگر شکل حاصل یک خط راست شد، حدس  $f(C)$  درست است، در غیر این صورت حدس را تکرار می‌کنیم.

مثال: طبق واکنش  $A \rightarrow \text{products}$  ماده  $A$  درون یک راکتور ناپیوسته تجزیه می‌شود. داده‌های زیر با اندازه‌گیری غلظت  $A$  در زمان‌های مختلف بدست آمده است. با استفاده از روش انتگرالی بررسی کنید که آیا این واکنش می‌تواند از درجه اول باشد.

t	$C_A$	$C_A/C_{A0}$	$-\ln C_A/C_{A0}$
0	10 ( $=C_{A0}$ )	1	0
20	8	0.8	0.223144
40	6	0.6	0.510826
60	5	0.5	0.693147
120	3	0.3	1.203973
180	2	0.2	1.609438
300	1	0.1	2.302585

حل: ادعا شده است که این واکنش از درجه اول است. پس معادله سرعت آن باید به صورت زیر باشد:

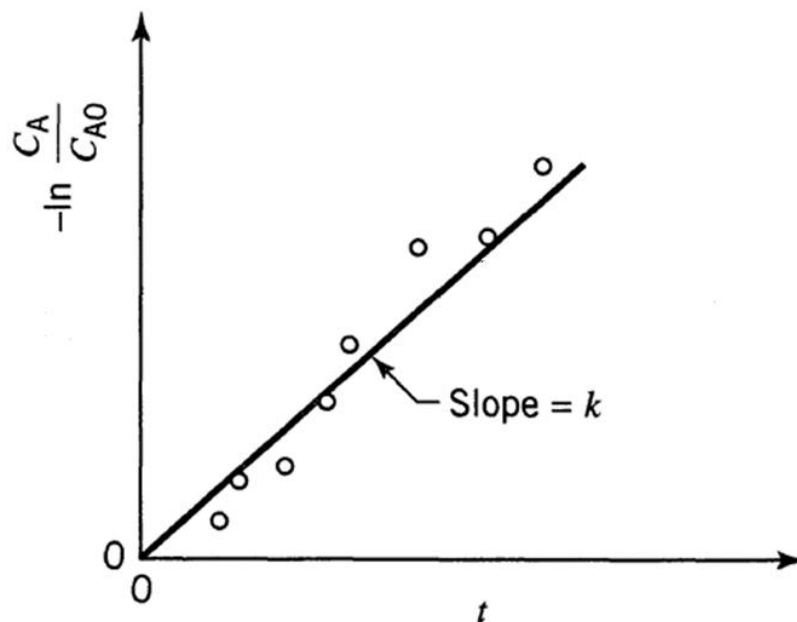
$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

با مرتب‌سازی و انتگرال‌گیری از طرفین معادله بالا داریم:

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

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

با رسم نمودار  $-\ln C_A/C_{A0}$  بر حسب  $t$  باید نقاط آزمایشگاهی رفتار خطی از خود نشان دهند و شیب خط نیز همان ثابت سرعت  $k$  می باشد.



که در مورد مثال فوق نتایج زیر از رسم در نرم افزار اکسل حاصل می شود:

$$-\ln(C_A/C_{A0}) = 0.0084t$$

$$R^2 = 0.9838$$

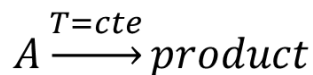
با توجه به مقدار  $R^2$  مشخص است که معادله سرعت این واکنش به درجه اول نزدیک است و  $K=0.0084 \text{ S}^{-1}$

تمرین تحویلی نمره اضافی: محلول آبی با غلظت  $C_{A0}=1000 \text{ mol/m}^3$  به درون یک راکتور ناپیوسته شارژ می شود. درون راکتور، A مطابق با استوکیومتری  $A \rightarrow R$  به محصول R تبدیل می شود. در زمان های مختلف غلظت A درون راکتور اندازه گیری شده و مقادیر زیر به دست آمده اند. یک معادله سرعت مناسب برای این واکنش بیابید. (راهنمایی: فرض اول معادله درجه اول باشد؛ فرض دوم معادله درجه دوم باشد)

۳-۴: تجزیه و تحلیل برخی از واکنشها با روش انتگرالی

۳-۴-۱: واکنش درجه اول تک مولکولی برگشت ناپذیر

این حالت همان حالت حل شده در مثال فوق است.



$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

با مرتب سازی و انتگرال گیری از طرفین معادله بالا داریم:

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

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

پیش از این گفته شد در صورتی که حجم ثابت باشد،  $\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - X_A$ ؛ بنابراین می توان رابطه فوق را به صورت

زیر نیز نوشت:

$$-\ln (1 - X_A) = kt$$

### ۳-۴-۲: واکنش درجه دوم برگشت ناپذیر

شکل کلی این واکنشها ممکن است به سه صورت زیر باشد که هر کدام را مجزا بررسی می کنیم:

a) $2A \rightarrow \text{products}$	ابتدایی	$-r_A = KC_A^2$
b) $A+B \rightarrow \text{products}$	ابتدایی	$-r_A = KC_A C_B$
c) $A+2B \rightarrow \text{products}$	غیر ابتدایی	$-r_A = KC_A C_B$

حالت (a)

$2A \rightarrow \text{products}$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$$

$$-\frac{dC_A}{C_A^2} = kdt$$

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = \int_0^t kdt$$

$$\left[\frac{1}{C_A}\right]_{C_{A0}}^{C_A} = [kt]_0^t$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$$

یا

$$\frac{1}{C_A} = kt + \frac{1}{C_{A0}}$$

بنابراین باید نمودار  $1/C_A$  بر حسب  $t$  یک خط باشد که شیب آن  $k$  و عرض از مبدأ آن  $1/C_{A0}$  است.

در صورتیکه واکنش در حجم ثابت صورت گیرد، برای نوشتن روابط فوق بر حسب درجه تبدیل  $X_A$  به صورت زیر عمل می کنیم.

می دانیم :

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A)$$

$$-r_A = C_{A0} \frac{dX_A}{dt}$$

در نتیجه دو معادله فوق را در معادله زیر جایگزین می کنیم:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$$

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

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

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)^2} = \int_0^t kC_{A0} dt$$

$$\left[ \frac{1}{1 - X_A} \right]_0^{X_A} = [kC_{A0}t]_0^t$$

$$\frac{1}{1 - X_A} - 1 = kC_{A0}t$$

$$\frac{X_A}{1 - X_A} = kC_{A0}t$$

حالت (b)

A+B → products

موجودی در لحظه t=0	موجودی در لحظه t=t	مقدار واکنش داده شده در لحظه t=t
$C_{A0}$	$C_A = C_{A0}(1 - X_A)$	$C_{A0} - C_A = C_{A0}X_A$
$C_{B0}$	$C_B = C_{B0}(1 - X_B)$	$C_{B0} - C_B = C_{B0}X_B$

طبق معادله استوکیومتری : مصرف A = مصرف B ، در نتیجه :  $C_{A0}X_A = C_{B0}X_B$  که آن را معادله \* می نامیم.

حالت (b1) مواد به صورت استوکیومتری وارد شوند  $C_{A0} = C_{B0}$

$$\left. \begin{array}{l} * C_{A0}X_A = C_{B0}X_B \\ C_{A0} = C_{B0} \end{array} \right\} \longrightarrow X_A = X_B$$

$$-r_A = kC_A C_B$$

$$C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = k C_{A0}(1 - X_A)C_{B0}(1 - X_B)$$

$$C_{A0} = C_{B0}$$

$$X_A = X_B$$

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

پس از ساده سازی داریم:

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

که مشابه به حالت a است و پس از انتگرال گیری خواهیم داشت:

$$\frac{X_A}{1 - X_A} = k C_{A0} t$$

نتیجه: حالت  $2A \rightarrow \text{products}$  مشابه با  $A+B \rightarrow \text{products}$  است منوط به این که  $C_{A0} = C_{B0}$ .

نکته مهم: هرگاه مواد اولیه به نسبت استوکیومتری وارد شوند تا انتها با همان نسبت باقی می ماند. در نتیجه برای حالت b1 می توان گفت:

$$C_{A0}=C_{B0} \rightarrow C_A=C_B \rightarrow -r_A=KC_A C_B=KC_A^2$$

که باز هم به همان حالت a می رسیم و در نتیجه:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$$

یا :

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + kt$$

**حالت b2** ) مواد به صورت استوکیومتری وارد نشوند  $C_{A0} \neq C_{B0}$

$$-r_A=KC_A C_B$$

$$C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = k C_{A0}(1 - X_A)C_{B0}(1 - X_B)$$

$$\frac{dX_A}{dt} = k (1 - X_A)(C_{B0} - C_{B0}X_B)$$

طبق رابطه \* می دانیم:  $C_{A0}X_A=C_{B0}X_B$  در نتیجه رابطه فوق به صورت زیر نوشته می شود:

$$\frac{dX_A}{dt} = k (1 - X_A)(C_{B0} - C_{A0}X_A)$$

$$\frac{dX_A}{dt} = k (1 - X_A)C_{A0}\left(\frac{C_{B0}}{C_{A0}} - X_A\right)$$

که قرار می دهیم  $C_{B0}/C_{A0}=M$  :

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

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

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

انتگرال فوق را به روش تفکیک کسر حل می کنیم:

$$\begin{aligned} \frac{1}{(1-X_A)(M-X_A)} &= \frac{A}{(1-X_A)} + \frac{B}{(M-X_A)} = \frac{AM - AX_A + B - BX_A}{(1-X_A)(M-X_A)} \\ &= \frac{AM + B - (A+B)X_A}{(1-X_A)(M-X_A)} \end{aligned}$$

$$A+B=0 \rightarrow A=-B$$

$$AM+B=1 \rightarrow AM-A=1 \rightarrow A(M-1)=1$$

$$A = \frac{1}{M-1}$$

$$B = -\frac{1}{M-1}$$

$$\begin{aligned} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)(M-X_A)} &= \int_0^{X_A} \left( \frac{\frac{1}{M-1}}{(1-X_A)} - \frac{\frac{1}{M-1}}{(M-X_A)} \right) dX_A \\ &= \frac{1}{M-1} \int_0^{X_A} \left( \frac{1}{(1-X_A)} - \frac{1}{(M-X_A)} \right) dX_A \\ &= \frac{1}{M-1} [-\ln(1-X_A) + \ln(M-X_A)]_0^{X_A} \\ &= \frac{1}{M-1} (-\ln(1-X_A) + \ln(M-X_A) - 0 \\ &\quad - \ln M) = \frac{1}{M-1} \ln \frac{M-X_A}{M(1-X_A)} = kC_{A0}t \end{aligned}$$

رابطه خطی نهایی را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\ln \frac{M-X_A}{M(1-X_A)} = kC_{A0}(M-1)t$$

حالت C)

A+2B → products

موجودی در لحظه t=0	موجودی در لحظه t=t	مقدار واکنش داده شده در لحظه t=t
$C_{A0}$	$C_A = C_{A0}(1 - X_A)$	$C_{A0} - C_A = C_{A0}X_A$
$C_{B0}$	$C_B = C_{B0}(1 - X_B)$	$C_{B0} - C_B = C_{B0}X_B$

طبق معادله استوکیومتری : مصرف B = دو برابر مصرف A ، در نتیجه :  $C_{B0}X_B = 2C_{A0}X_A$  که آن را معادله \* می نامیم.

حالت C1) مواد به صورت استوکیومتری وارد شوند  $C_{B0} = 2C_{A0}$

$$\left. \begin{array}{l} * C_{B0}X_B = 2C_{A0}X_A \\ C_{B0} = 2C_{A0} \end{array} \right\} \longrightarrow \boxed{X_A = X_B}$$

$$-r_A = kC_A C_B$$

$$C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = k C_{A0}(1 - X_A)C_{B0}(1 - X_B)$$

$$C_{B0} = 2C_{A0}$$

$$X_A = X_B$$

$$\boxed{C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = k C_{A0}(1 - X_A)2C_{A0}(1 - X_A)}$$

پس از ساده سازی داریم:

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

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

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)^2} = \int_0^t 2kC_{A0} dt$$

$$\left[ \frac{1}{1-X_A} \right]_0^{X_A} = [2kC_{A0}t]_0^t$$

$$\frac{1}{1-X_A} - 1 = 2kC_{A0}t$$

$$\frac{X_A}{1-X_A} = 2kC_{A0}t$$

یادآوری نکته مهم: هرگاه مواد اولیه به نسبت استوکیومتری وارد شوند تا انتها با همان نسبت باقی می ماند. در

نتیجه :

$$C_{B0}=2C_{A0} \rightarrow C_B=2C_A \rightarrow -r_A=KC_AC_B=2KC_A^2$$

$$-\frac{dC_A}{C_A^2} = 2kdt$$

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = \int_0^t 2kdt$$

$$\left[ \frac{1}{C_A} \right]_{C_{A0}}^{C_A} = [2kt]_0^t$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = 2kt$$

حالت C2) مواد به صورت استوکیومتری وارد نشوند  $C_{B0} \neq 2C_{A0}$

$$-r_A = kC_A C_B$$

$$C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = k C_{A0}(1 - X_A)C_{B0}(1 - X_B)$$

$$\frac{dX_A}{dt} = k (1 - X_A)(C_{B0} - C_{B0}X_B)$$

طبق رابطه \* می دانیم:  $C_{B0}X_B = 2C_{A0}X_A$  در نتیجه رابطه فوق به صورت زیر نوشته می شود:

$$\frac{dX_A}{dt} = k (1 - X_A)(C_{B0} - 2C_{A0}X_A)$$

$$\frac{dX_A}{dt} = k (1 - X_A)C_{A0} \left( \frac{C_{B0}}{C_{A0}} - 2X_A \right)$$

که قرار می دهیم  $C_{B0}/C_{A0} = M$ :

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

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

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)(M - 2X_A)} = \int_0^t kC_{A0}dt$$

انتگرال فوق را به روش تفکیک کسر حل می کنیم که نتیجه نهایی زیر حاصل می شود:

رابطه خطی نهایی را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\ln \frac{M - 2X_A}{M(1 - X_A)} = kC_{A0}(M - 2)t$$

توجه: برای حالتی که مواد طبق استوکیومتری وارد می شوند (حالت b1 و c1) هم می توان روابط را بر حسب غلظت نوشت و هم بر حسب درصد تبدیل؛ اما در موارد غیر استوکیومتری (حالت b2 و c2) روابط فقط بر حسب درصد تبدیل نوشته می شوند.

### ۳-۴-۳: واکنش درجه صفر برگشت ناپذیر

به عنوان قاعده کلی واکنشهایی از درجه صفر هستند که سطح غلظت مواد واکنش دهنده بسیار بالا است.

$$-r_A = k$$

$$\frac{dC_A}{dt} = k$$

$$dC_A = k dt$$

$$C_{A0} - C_A = kt$$

یا

$$C_{A0} X_A = kt$$

نکته: در واکنش درجه صفر زمان اتمام واکنش را می توان به صورت زیر تخمین زد:

در زمان اتمام واکنش  $C_A = 0$ ؛ در نتیجه داریم:

$$C_{A0} - 0 = kt_{\text{اتمام}}$$

$$t_{\text{اتمام}} = \frac{C_{A0}}{k}$$

### ۳-۴-۴: واکنشهای درجه n و زمان اتمام واکنش

هنگامی که درجه واکنش مشخص نباشد:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n$$

با مرتب کردن و انتگرال گیری از رابطه بالا داریم:

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

به کمک حدس و خطا و انجام یک سری آزمایشات می توان از این معادله مقدار n و k را تعیین کرد.

در واکنش کلی فوق، اگر واکنش کامل باشد، بعد از مدتی غلظت A باید به صفر برسد و واکنش متوقف شود.

$$C_A=0 \rightarrow 0 - C_{A0}^{1-n} = (n-1)kt_{\text{تمام}}$$

$$t_{\text{تمام}} = \frac{C_{A0}^{1-n}}{(1-n)k}$$

نتیجه مهم: برای واکنش های با درجه  $n \geq 1$ ، هیچ گاه زمان اتمام تعریف نمی شود (واکنش تمام نمی شود). در نتیجه برای حدس  $n$  می توان نمودار  $C_A$  بر حسب  $t$  را رسم نمود. در صورتیکه نمودار حاصل محور  $t$  را قطع کند (غلظت به صفر برسد) درجه واکنش کمتر از یک خواهد بود. در غیر این صورت  $n \geq 1$  است.

### ۳-۴-۵: استفاده از زمان نیمه عمر برای تخمین درجه واکنش

زمان نیم عمر ( $t_{1/2}$ ) زمانی است که غلظت ماده اولیه به نصف مقدار اولیه اش ( $C_A = C_{A0}/2$ ) می رسد. قبلاً برای واکنش درجه  $n$  داشتیم:

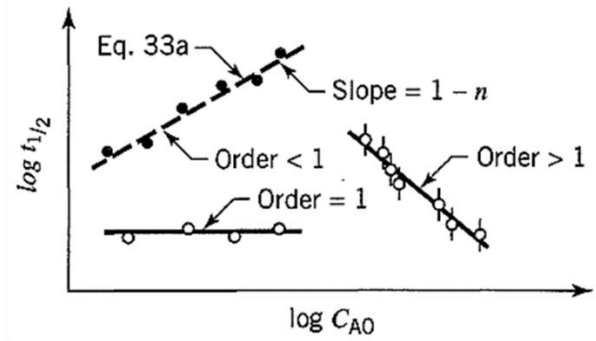
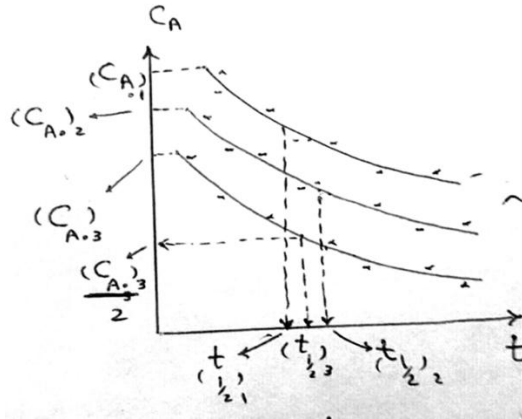
$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = (n-1)kt, \quad n \neq 1$$

با قرار دادن  $C_A = C_{A0}/2$  و مرتب کردن معادله:

$$t_{1/2} = \frac{(0.5)^{1-n} - 1}{\tilde{k}(n-1)} C_{A0}^{1-n}$$

$$\Rightarrow \ln t_{1/2} = \ln \alpha + (1-n) \ln C_{A0}$$

حال یک واکنش مشخص را با غلظت اولیه های  $C_{A0}$  مختلف (حداقل ۳ مقدار) تکرار کرده و برای هر آزمایش نمودار  $C_A$  بر حسب  $t$  را رسم نموده و زمان رسیدن غلظت به نصف مقدار اولیه آن را  $t_{1/2}$  تعیین می کنند. در انتها جدول  $C_{A0}$  بر حسب  $t_{1/2}$  را تشکیل داده و نمودار  $\ln(t_{1/2})$  بر حسب  $\ln(C_{A0})$  را رسم می کنند. طبق رابطه فوق از شیب نمودار  $1-n$  و در نتیجه  $n$  حاصل می شود و از عرض از مبدأ آن  $\ln \alpha$  و در نتیجه  $k$  حاصل خواهد شد.



نکته مهم: در مورد واکنشهای درجه اول نمی توان از رابطه بدست آمده برای  $t_{1/2}$  استفاده کرد. در این مورد به صورت زیر عمل می کنیم:

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

$$-\ln \frac{C_{A0}/2}{C_{A0}} = kt_{1/2}$$

$$-\ln \frac{1}{2} = kt_{1/2}$$

$$\ln 2 = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

بنابراین برای واکنشهای درجه اول زمان نیمه عمر مستقل از غلظت اولیه است.