Date: ۱۳۹۸/۷/۱۰

Subject:

راکتور (جلسه اول)

chemical reaction engineering.

واکنش‌ها به دسته صورت کلی تقسیم می‌شوند: ۱_ همگن
۲_ ناهمگن

* در واکنش‌های همگن که مولکول‌ها همه به طور یکنواخت کنار هم قرار گرفته‌اند. با هم از همگن استفاده می‌شود تا اختلاط به خوبی انجام شود چرا که مشکل مهم انتقال حرارت است. در واکنش‌های همگن گرادیان غلظت با پیشرفت واکنش نداریم در واقع گرادیان غلظت وجود ندارد چون همگن است و پیشرفت واکنش همه جا برابر است. اما جای انتقال حرارت مناسب (مشکل) از همزن باید استفاده شود.

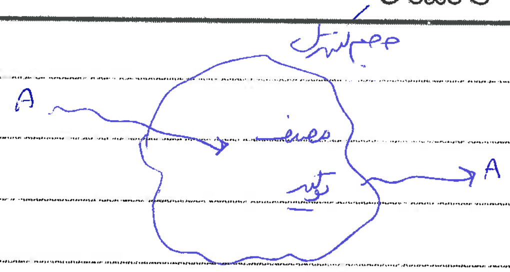
* از جمله مسائل مهم در طراحی راکتور، حجم راکتور، میزان پیشرفت واکنش، زمان واکنش (و همچنین دبی) است. یعنی با تعیین نوع راکتور می‌توان رابطه بین حجم، زمان و میزان پیشرفت واکنش را به دست آورد.

* پایه طراحی راکتور بر قوانین بقای جرم و انرژی است. بنابراین باید قوانین بقای جرم را برای یک حجم کنترل بنویسیم. حجم کنترل و انتخاب آن مهم است به شرط اینکه فیزیک در آن حجم ثابت باشد. (دیگر اینکه سیستم حجم کنترل دما و ترکیب درصد یکنواخت داشته باشد) اینکه حجم کنترل کجا باشد بستگی به میزان اختلاط دارد اگر اختلاط مناسب باشد نوع اختلاط درست باشد و تمام نقاط شرایط یکسانی داشته باشند کنترل حجم راکتور خواهد بود.

* واکنش‌ها { ۱) مونتم ۱) انرژی ۲) جرم (مقدار اجزای شرکت کننده در واکنش)

* قانون‌ها را باید روی یک سیستم اجزاء بنویسیم.

Date: Subject:



تجمع + A مصرف شده در واکنش ← میزان A خارج شده از cv − میزان A وارد شده به cv + میزان A تولید شده در cv

سینتیک — وابسته به سرعت واکنش، ناشی از سینتیک واکنش

تجمع = تغییرات جرم نسبت به زمان ($\frac{g}{s}$, $\frac{mol}{s}$)

مفاهیم مهم در این درس: معادله استوکیومتری / سینتیک / سرعت واکنش / معادله سرعت واکنش / مکانیزم / پیشرفت واکنش / موازنه استوکیومتری / واکنش تعادلی / فاز (phase)

۱۳۹۸/۷/۶

جلسه دوم

* معادله استوکیومتری، موازنه استوکیومتری

بستگی به نوع واکنش شیمیایی دارد که منفرد یا چندگانه. 8

تقسیم بندی واکنش های شیمیایی

① معادله استوکیومتری: منفرد single (یک معادله استوکیومتری برای یک ملکول) — $aA + bB \rightarrow rR + sS$
چندگانه multiple (به بیش از ۲ معادله استوکیومتری نیاز است) — $A \rightarrow R$, $A \rightarrow S$

② تعداد فازها: تک فاز (همگن) ← مشروط به خواص فیزیکی شیمیایی در کل سیستم یکسان باشد
چند فاز (ناهمگن)

$f(T)$ ثابت سرعت واکنش

$r = K \prod C_i^{\alpha_i}$ → حاصل ضرب غلظت ها که هر کدام به یک توانی رسیده اند (درجه واکنش)

③ تابع ریاضی: توانی ← $r = f(T).g(C)$ سرعت را حاصل ضرب تابعی از دما و تابعی از غلظت در نظر می گیرند
پیچیده ← معادلاتی غیر توانی که تابعیت دمایی و غلظت مخلوط شوند.

Kian King

* سرعت واکنش: نسبتی است که میزان تغییرات هر ماده را نسبت به زمان نشان می‌دهد $\left(\frac{\Delta n_i}{\Delta t}\right)$ ← سرعت متوسط (مقداری)

* معادله سرعت واکنش: رابطه ریاضی است که بستگی شرایط و مقدار سرعت واکنش را بیان می‌دهد.

* سینتیک: علمی است که به بررسی پارامترهای مؤثر بر سرعت واکنش می‌پردازد. (فرمول سینتیک ← معادله سرعت واکنش)

- اما ما سرعتی را می‌خواهیم که بستگی به مقدار نداشته باشد و مطلق، نسبت شدتی می‌خواهیم بنابراین می‌توان:

در واکنش‌های همگن ← به تقسیم بر حجم ← $\frac{\Delta n_i}{\Delta t \cdot V}$ ← $\frac{\Delta C_i}{\Delta t}$ $\left(\frac{mol}{L.s}\right)$

در واکنش‌های ناهمگن ← سطح تماس بین فازها مهم است ← $\frac{\Delta n_i}{\Delta t . S}$
(interface)

* از نوع واکنش‌های ناهمگن (چند فاز) ← مثال (ظرف چینی) ← مثلاً گرمای شعله در همه جا یکسان نیست و دماهای شعله در قسمت‌های مختلف فرق دارد.

سرعت واکنش (r) ← سرعت تولید $+r$ ← محصول $+\frac{dn_i}{dt}$

سرعت مصرف $-r$ ← مواد اولیه $-\frac{dn_i}{dt}$

► از آنجایی که سرعت واکنش مدام با زمان در حال تغییر است، با استفاده از مشتق طبق سرعت واکنش داریم.

* پارامترهای مؤثر بر سرعت واکنش ← دما، فشار، غلظت $f(T,P,C)$

که بین این ۳، سرعت واکنش در واکنش‌های همگن تابع ۲ پارامتر است ← دما و غلظت

سرعت واکنش $= f(T,C)$ ← $PV=nRT$ ← $P=CRT$

اگر فشار را ثابت داشته باشیم ← سرعت واکنش $= f(T,C)$
اگر دما را ثابت داشته باشیم ← سرعت واکنش $= f(P,C)$

$$r = (k)\,\Pi C_i^{\alpha_i}$$

$k \rightarrow f(T)$ ، $\Pi C_i^{\alpha_i} \rightarrow g(C)$

حال می‌خواهیم با توجه به این داده‌ها معادله سرعت را بنویسیم، برای معادله سرعت واکنش داریم:
هر کدام از غلظت‌ها جداگانه به توانی رسیده‌اند که این توان درجه واکنش است (درجه کل واکنش = جمع درجات)

Kian King

* مکانیزم (سازوکار): چگونگی انجام تحول در مقیاس مولکولی (معادله استوکیومتری های واکنش به نگاه می‌شود و مکانیزم از دید مولکولی تحول را بررسی می‌کنند)

• انواع تقسیم بندی واکنش های شیمیایی

توان غلظت های معادله سرعت = ضریب استوکیومتری

* بر مبنای مکانیزم — مقدماتی (ابتدایی) ← معادله استوکیومتری نشان دهنده تحولات در مقیاس مولکولی هم هست.

غیر مقدماتی (غیر ابتدایی) ← معادله استوکیومتری نمی‌تواند تحولات را در مقیاس مولکولی نشان دهد و صرفاً خلاصه‌ای از آنچه اتفاق می‌افتد است.

$A + 2B \rightarrow R + S$ واکنش مقدماتی ← $-V_A = K C_A^{1} C_B^{2}$

مقدماتی بودن واکنش را نمی‌توان متوجه شد اما نشانه‌هایی است که ثابت می‌کند واکنش حتماً غیر مقدماتی است.

- اگر واکنش جزء کسر بود حتماً غیر مقدماتی است. ضرایب عدد است، چرا که در مقیاس مولکولی $\frac{1}{2}$ یا $\frac{1}{3}$ مولکول نداریم.

$A + \frac{1}{2}B \rightarrow R + S$

نکته ← مولکول نصف [illegible] مولکول [illegible] را صحیح [illegible]

[illegible] چرا که در مکانیزم [illegible] را [illegible].

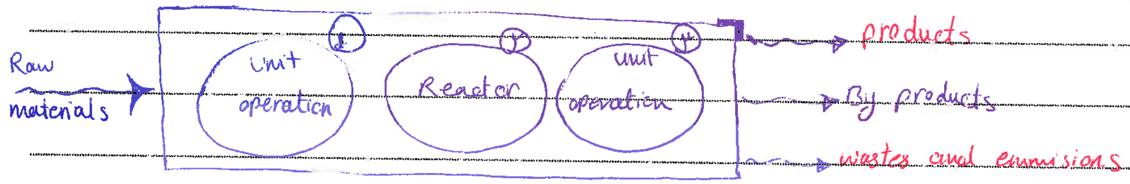
- Molecularity: در واکنش های ابتدایی تعریف می‌شود و در واکنش های ابتدایی جمع ضرایب مواد شرکت کننده است.

مولکولاریته ۱، ۲ و ۳ داریم و بالاتر از ۳ نداریم. اما اگر مولکولاریته بالاتر از ۳ شد حتماً غیر ابتدایی است.

$2N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$

Date: ۱۳۹۸,۷,۱۳ Subject:

جلسه سوم



① طی آنکه چه طور می‌توان مواد اولیه را به محصولی که مورد نیاز است تبدیل کرد و باید چگونه می‌شود تبدیل بشود.

② سری عملیاتی که مورد نظر انجام می‌شود.

③ آنچه از راکتور خارج می‌شود را نمی‌توان مستقیم مصرف کرد و باید روی آن عملیاتی انجام داد. (مثلاً بسته‌بندی ...)

* معمولاً 20 تا 15 درصد هزینه طراحی خرج راکتور می‌شود که راکتور طوری طراحی شود که کمترین waste و بیشترین product را داشته باشد.

* برای طراحی راکتور به علم چه دانش‌هایی احتیاج داریم؟ سینتیک - ترمودینامیک - سینتیک - انتقال جرم - مکانیک سیالات
طرح راکتور - اقتصاد - انتقال حرارت - شیمی فیزیک - ریاضیات

Date: ۱۷/۱۵ Subject:

Kian King

معادله سرعت واکنش همیشه بر اساس سرعت آن ماده‌ای نوشته می‌شود که در تعداد واکنش‌های کمتری شرکت کرده است.

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^*$$

$$A^* + B \xrightarrow{k_3} AB$$

معادله سرعت را می‌توان بر اساس سرعت تولید AB یا مصرف B نوشت
(چرا که A و A* در سه واکنش شرکت کرده‌اند)

$$+r_{AB} = k_3 C_{A^*} C_B$$

* این جا هم معادله سرعت تولید A^* را بنویسیم به صورت زیر است:

$$+r_{A^*} = k_1 C_A - k_2 C_{A^*} - k_3 C_{A^*} C_B$$

از طرفی چون معادله واکنش ما steady state است داریم:

$$\frac{dC_{A^*}}{dt} = 0 \rightarrow r_{A^*} = 0$$

$$\Rightarrow k_1 C_A - k_2 C_{A^*} - k_3 C_{A^*} C_B = 0 \Rightarrow C_{A^*} = \frac{k_1 C_A}{k_2 + k_3 C_B}$$

* معادلاتی که بر اساس مکانیزم نوشته می‌شوند واکنش‌های مقدماتی هستند.

قانون تقریب‌های پایدار: جمع تولید و مصرف ماده واسطه صفر است
(لزوماً غلظت ماده واسطه صفر نیست!) (steady state approximation)

$$r_{A^*} = 0 \Rightarrow \frac{dC_{A^*}}{dt} = 0$$

* در واکنش‌های مقدماتی ضرایب استوکیومتری برابر توان آن ماده در معادله سرعت هستند.

$$A + 2B \xrightarrow{k} AB_2$$

$$-r_A = k C_A C_B^2$$

$$+r_{AB_2} = -r_A = -\frac{1}{2} r_B$$

Kian King

• حد واسط کدام اند؟ رادیکال
یون (آنیون، کاتیون)
کمپلکس (σ و π)
[illegible]

رادیکال ها هم در محیط گازی هم محلول هستند / یون ها در محلول ها هستند.

* وقتی یک مکانیسم ارائه می دهند، برای اینکه ببینیم مکانیسم درست است یا نه باید معادله سرعت تجربی آن را بررسی کنیم. اگر بین معادله تجربی سرعت و مکانیسم ارتباطی پیدا نکردیم ← مکانیسم غلط است.
اگر هم همخوانی داشتند، لزوماً مکانیسم ما درست نیست، بلکه مکانیسم می تواند درست باشد چرا که ممکن است یک مکانیسم دیگر همان معادله سرعت را داشته باشد.

مثال

$H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr$

مکانیسم پیشنهادی

$Br_2 \rightleftharpoons 2Br^{\circ}$

$Br^{\circ} + H_2 \rightleftharpoons HBr + H^{\circ}$

$H^{\circ} + Br_2 \rightleftharpoons HBr + Br^{\circ}$

$Br^{\circ} + H^{\circ} \rightarrow HBr$

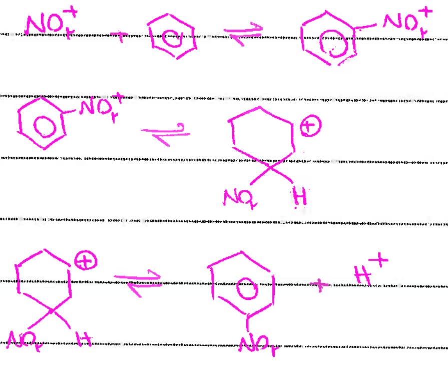
↓ مکانیسم زنجیری

$HNO_3 + ArH \rightarrow ArNO_2 + H_2O$

مکانیسم پیشنهادی

$HNO_3 + H^+ \rightleftharpoons H_2NO_3^+$

$H_2NO_3^+ \rightleftharpoons NO_2^+ + H_2O$



↓ مکانیسم غیر زنجیری

Date: ۷/۲۰ Subject:

مثال ۵: کدام مکانیزم پیشنهادی درست است؟

$2A + B \longrightarrow A_2B$

$r_{A_2B} = \frac{0.72 C_A^2 C_B}{1 + 2C_A}$

معادله تجربی سرعت

واحد

$$\frac{0.72\left(\frac{mol}{L}\right)^2\left(\frac{mol}{L}\right)}{1 + 2\left(\frac{mol}{L}\right)} = \frac{mol}{L.s}$$

$\frac{1}{s}$ واحد $= \frac{mol^2}{L^2} . s^{-1}$

$\frac{1}{s}$ واحد $= \frac{mol}{L} . s^{-1}$

مکانیزم پیشنهادی اول: $2A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A_2^*$

$A_2^* + B \xrightarrow{k_3} A_2B$

مکانیزم پیشنهادی دوم: $A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} AB^*$

$AB^* + A \xrightarrow{k_3} A_2B$

مکانیزم اول: $+r_{A_2B} = k_3 [A_2^*][B]$ $\qquad -r_A = 2k_1C_A^2$

$\frac{d[A_2^*]}{dt} = \ldots \rightarrow$

معادله ۱: $+r_{A_2^*} = \frac{1}{2}(-r_A) = \frac{1}{2}(2k_1C_A^2) = k_1C_A^2$

معادله ۲: $+r_{A_2^*} = k_2C_{A_2^*}$

معادله ۳: $+r_{A_2^*} = k_3C_{A_2^*}C_B$

$\rightarrow k_1C_A^2 - k_2C_{A_2^*} - k_3C_{A_2^*}C_B = 0 \rightarrow [A_2^*] = \frac{k_1C_A^2}{k_2 + k_3C_B}$

$$\Rightarrow +r_{A_2B} = \frac{k_3k_1[A]^2[B]}{k_2 + k_3[C_B]}$$

با معادله تجربی در نرخ هم‌خوانی نشد!

Date: Subject:

مکانیزم سوم

$+r_{A_2B} = k_3 [AB^*][A]$

$$\frac{d[AB^*]}{dt} = 0 \rightarrow \begin{cases} +r_{AB^*} = k_1 C_A C_B \\ +r_{AB^*} = -k_2 C_{AB^*} \\ +r_{AB^*} = -k_3 C_A C_{AB^*} \end{cases}$$

$$\rightarrow k_1 C_A C_B - k_2 C_{AB^*} - k_3 C_A C_{AB^*} = 0 \Rightarrow [AB^*] = \frac{k_1 C_A C_B}{k_2 + k_3 C_A}$$

$$\Rightarrow +r_{A_2B} = \frac{k_1 k_3 [A]^2 [B]}{k_2 + k_3 [A]} \rightarrow \frac{\frac{k_1 k_3}{k_2} [A]^2 [B]}{1 + \frac{k_3}{k_2}[A]}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \frac{k_1 k_3}{k_2} = 0.72 \rightarrow k_1 = 0.34 \\ \frac{k_3}{k_2} = 2 \end{cases}$$

شکل مکانیسم پلیمریزاسیون رادیکالی

اتیلن ← پلی‌اتیلن

$+r_p = k_p [M][I]^{\frac{1}{2}}$

$I_2 \xrightarrow{k_I} 2R^\circ$

$R^\circ + M \xrightarrow{k_1} RM^\circ$ } شروع

$RM^\circ + M \rightarrow RM_2^\circ$

$\vdots$

$RM_n^\circ + M \rightarrow RM_{n+1}^\circ$ } توسعه

$RM_n^\circ + RM_m^\circ \xrightarrow[k_n]{} RM_{n+m}R$ اختتام