

2.1 Σύσταση μιγμάτων αντιδρώντων

Ας υποθέσουμε πως μια χημική αντίδραση συμβαίνει μέσα σε μια φάση. Η κατάσταση της κάθε φάσης καθορίζεται από την πίεση p , τη θερμοκρασία T , και τη χημική σύσταση σε όλα της τα σημεία. Ας ορίσουμε ως A_1, A_2, \dots, A_j τα *συστατικά* του συστήματος, δηλαδή τις χημικές ουσίες, που συμμετέχουν στην αντίδραση είτε ως *αντιδρώντα* είτε ως *προϊόντα*. Ας σημειώσουμε επίσης ότι κάποια από τα συστατικά μπορεί να είναι *αδρανή*, συνεπώς παρίστανται στις αντιδράσεις χωρίς να συμμετέχουν σ' αυτές.

Σ' ένα *κλειστό* σύστημα, στο οποίο δεν έχουμε ούτε εισροή ούτε εκροή, η σύσταση μπορεί να οριστεί με διάφορους τρόπους:

- § Σύμφωνα με τον **αριθμό** των **γραμμομορίων** των συστατικών: σε κάθε συστατικό A_j αντιστοιχεί ένας αριθμός n_j γραμμομορίων,
- § Σύμφωνα με τη **μάζα** των **συστατικών**, που προκύπτει από τα γραμμομόρια n_j και τα μοριακά βάρη MB_j των ουσιών ($m_j = n_j MB_j$),
- § Σύμφωνα με τη (γραμμομοριακή) συγκέντρωση των συστατικών

$$C_i = \frac{n_i}{V} \quad (2.1)$$

όπου V_0 στιγμιαίος όγκος του κλειστού συστήματος ¹,

- § Την (γραμμομοριακή) περιεκτικότητα ή σύσταση

$$x_j = \frac{n_j}{n} \quad (2.2)$$

όπου n είναι ο συνολικός αριθμός γραμμομορίων του συστήματος (που συμπεριλαμβάνει και τα τυχόν αδρανή συστατικά),

- § Ή ακόμα και τη σύσταση κατά βάρος

$$w_i = \frac{m_i}{m} \quad (2.3)$$

όπου m είναι η συνολική μάζα της φάσης.

Συχνά, είναι χρήσιμο οι συστάσεις να αναφέρονται σε μια **κατάσταση αναφοράς**, όπου επικρατεί πίεση p_0 και θερμοκρασία T_0 (που επιλέγονται αυθαίρετα ²), όπου ο αριθμός των γραμμομορίων είναι n_{j0} (και n_A ο αριθμός των γραμμομορίων των αδρανών συστατικών, που δεν μεταβάλλεται). Ο συνολικός αριθμός n_0 των *ενεργών* γραμμομορίων, που συμμετέχουν στην αντίδραση, προκύπτει από απλό άθροισμα:

$$n_0 = \sum_j n_{j0} \quad (2.4)$$

Σ' ένα *ανοικτό* σύστημα, με μια συνεχή ροή μέσα από έναν σταθερό αντιδραστήρα,

¹ Να σημειωθεί ότι αυτός ο όγκος μπορεί να μεταβάλλεται χρονικά.

² Μια τέτοια κατάσταση αναφοράς είναι οι «κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας» (**standard temperature and pressure, STP**), δηλαδή οι $T_{STP} = 0^\circ\text{C}$ και $P_{STP} = 0.1\text{ MPa}$, ή μπορεί να είναι η αρχική κατάσταση του μίγματος των αντιδρώντων.

αναφερόμαστε στον αριθμό των γραμμομορίων n_j και στον όγκο της φάσης V σε μια ορισμένη στιγμή, αλλά χρειάζονται και επιπλέον όροι:

§ Οι γραμμομοριακές παροχές F_j : ο αριθμός γραμμομορίων του συστατικού j που διέρχεται από μια ορισμένη επιφάνεια στη μονάδα του χρόνου (με F_A την αντίστοιχη γραμμομοριακή παροχή αδρανών συστατικών),

§ Η ογκομετρική παροχή q , που ορίζεται ως όγκος της φάσης που διέρχεται από μια ορισμένη επιφάνεια στη μονάδα του χρόνου.

Μερικές φορές, αντί των γραμμομοριακών παροχών, προτιμούνται οι μαζικές παροχές: η συνολική μαζική παροχή, $q_m = \rho q$, όπου ρ η πυκνότητα της φάσης), ή η μαζική παροχή του κάθε συστατικού: $q_{mj} = \rho_j q$, όπου ρ_j η πυκνότητα του κάθε συστατικού.

2.2 Σύμβαση στοιχειομετρίας

Αν A_j είναι τα συστατικά μιας αντίδρασης, τότε η στοιχειομετρία της αντίδρασης ορίζει ότι:

$$\sum_j \nu_j A_j = 0 \quad (2.5)$$

όπου ν_j είναι οι στοιχειομετρικοί συντελεστές της αντίδρασης, θετικοί για τα προϊόντα και αρνητικοί για τα αντιδρώντα.

Παράδειγμα 2.1. Έστω η αντίδραση του Deacon



που δεν αντιστοιχεί κατ' ανάγκη στην ακριβή κινητική της αντίδρασης. Σύμφωνα με την εξίσ. (2.2), και ορίζοντας ως : $A_1 \equiv \text{HCl}$ ($j = 1$), $A_2 \equiv \text{O}_2$ ($j = 2$), $A_3 \equiv \text{Cl}_2$ ($j = 3$) και $A_4 \equiv \text{H}_2\text{O}$ ($j = 4$), η αντίδραση ($\alpha 1$) γράφεται:

$$-4 A_1 - A_2 + 2 A_3 + 2 A_4 = 0$$

2.3 Πορεία αντίδρασης

Καθώς μια χημική αντίδραση εξελίσσεται, αλλάζει ο αριθμός των γραμμομορίων, και η στοιχειομετρία καθορίζει τη σχέση ανάμεσα στα γραμμομόρια που εξαφανίζονται και στα γραμμομόρια που εμφανίζονται. Μπορούμε να παρακολουθήσουμε αυτή την εξέλιξη ορίζοντας μια παράμετρο x , που να εκφράζει τη μεταβολή του αριθμού των γραμμομορίων σε σχέση με τον αρχικό αριθμό τους:

$$n_j = n_{j0} + \nu_j x \quad (2.6)$$

οπότε η εξίσ. (2.2) ικανοποιείται πάντα.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η παράμετρος x έχει διαστάσεις **mol**.

Παράδειγμα 2.2. Για τα δεδομένα από το Παράδειγμα 2.1 γράφουμε:

$$n_1 = n_{10} - 4x$$

$$n_2 = n_{20} - x$$

$$n_3 = n_{30} + 2X$$

$$n_4 = n_{40} + 2X$$

Ο παραπάνω ορισμός μπορεί να βελτιωθεί, αν η παράμετρος ξ αναχθεί στον αρχικό συνολικό αριθμό γραμμομορίων οπότε προκύπτει ο *συνολικός βαθμός μετατροπής*, X :

$$X = \frac{\xi}{n_0}$$

$$n_j = n_{j0} + n_j n_0 X \quad (2.7)$$

Ο βαθμός μετατροπής είναι ένας απλός, αδιάστατος αριθμός, που κυμαίνεται από το 0 ως το 1 .

Μερικές φορές, ο βαθμός μετατροπής ορίζεται ως προς κάποιο κρίσιμο αντιδρών, οπότε η μετατροπή των υπολοίπων συστατικών υπολογίζεται λαμβάνοντας υπόψη και τη στοιχειομετρία της αντίδρασης.

Παράδειγμα 2.3. Αν στην αντίδραση του Παραδείγματος 2.1 θεωρηθεί ως κρίσιμο συστατικό το HCl (συστατικό A_1), τότε:

$$n_1 = n_{10}(1 - X_1)$$

$$n_2 = n_{20} - \left(n_{10} \frac{X_1}{4} \right)$$

$$n_3 = n_{30} + \left(n_{10} \frac{X_1}{2} \right)$$

$$n_4 = n_{40} + \left(n_{10} \frac{X_1}{2} \right)$$

Στην περίπτωση μιας απλής αντίδρασης, όπου από ένα αρχικό αντιδρών A προκύπτουν κάποια προϊόντα ($A \rightarrow$ προϊόντα), τότε ο συνολικός βαθμός μετατροπής (X) και ο βαθμός μετατροπής του A (X_A) συμπίπτουν.

Σε ανοικτά συστήματα, ο βαθμός μετατροπής υπολογίζεται στην είσοδο ή στην έξοδο ως προς τον συνολικό αριθμό γραμμομορίων:

$$F_j = F_{j0} + n_j F_0 X \quad (2.8)$$

Μπορούμε επίσης να προβλέψουμε βαθμό μετατροπής τόσο στην είσοδο (X_{eis}) όσο και στην έξοδο του αντιδραστήρα (X_{ex}):

$$F_{j,ex} = F_{j,eis} + n_j F_0 (X_{ex} - X_{eis}) \quad (2.9)$$

όπου F_0 η κατάσταση αναφοράς

$$F_0 = \sum_j F_{j0}$$

Συγκρίνοντας το ανοικτό με το κλειστό σύστημα, φαίνεται ότι ισχύουν οι ίδιοι ορισμοί, αν αντικατασταθούν οι αριθμοί γραμμομορίων n_j με τις γραμμομοριακές παροχές F_j .

Παράδειγμα 2.4. Σε μια εγκατάσταση παρασκευής χλωρίου με την αντίδραση **Deacon** (βλ. παράδειγμα

2.1), παρέχεται στον αντιδραστήρα μια ροή $100 \text{ m}^3_{\text{STP}} \text{ h}^{-1}$, που περιέχει αέρα και **10% (v/v) HCl**. Στην έξοδο του αντιδραστήρα, η παροχή του χλωρίου είναι 0.014 mol s^{-1} . Να υπολογιστούν οι διάφορες παροχές και βαθμοί μετατροπής.

ΛΥΣΗ. Τα $100 \text{ m}^3_{\text{STP}} \text{ h}^{-1}$ αντιστοιχούν σε 1.24 mol s^{-1} . Με την αντιστοίχιση των συστατικών του Παραδείγματος 2.1, βρίσκουμε:

$$F_{10} = 0.124 \text{ mol s}^{-1} (\text{HCl})$$

$$F_{20} = 0.223 \text{ mol s}^{-1} (\text{O}_2)$$

$$F_{30} = F_{40} = 0 (\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O})$$

Συνεπώς

$$F_0 = 0.347 \text{ mol s}^{-1}$$

$$F_A = 0.893 \text{ mol s}^{-1} (\text{αδρανές } \text{N}_2)$$

Η πορεία της αντίδρασης γράφεται:

$$F_1 = 0.124 - 4\xi = 0.124 - 4 \times 0.347 X = 0.124 (1 - X_1)$$

$$F_2 = 0.223 - \xi = 0.223 - 0.347 X = 0.223 - 0.031 X_1$$

$$F_3 = F_4 = 2\xi = 2 \times 0.347 X = 0.062 X_1$$

Εφόσον από τα δεδομένα της εκφώνησης $F_3 = 0.014 \text{ mol s}^{-1}$, προκύπτει:

$$\xi = 0.007 \text{ mol s}^{-1},$$

$$X = 0.02$$

και

$$X_1 = 0.225$$

άρα αντέδρασε το **22.5%** της αρχικής ποσότητας **HCl**. Υπολογίζουμε επίσης:

$$F_1 = 0.096 \text{ mol s}^{-1}$$

$$F_2 = 0.216 \text{ mol s}^{-1}$$

Μπορούμε επίσης να παρατηρήσουμε ότι η συνολική μετατροπή του **HCl** ($X_1 = 1$) αντιστοιχεί σε βαθμό μετατροπής $X = 0.089$, με το οξυ-γόνο να περισσεύει. Το αντιδρών σε μικρότερη ποσότητα (**HCl**) περιορίζει συνεπώς την αντίδραση και παίζει καθοριστικό ρόλο.

2.4 Όγκος αντιδρώντων

Έστω μια απλή αντίδραση, που γίνεται στην αέρια φάση, σε κλειστό σύστημα. Στο μίγμα των συστατικών περιλαμβάνεται κι ένας αριθμός $n_{\alpha\delta\rho}$ γραμμομορίων αδρανούς συστατικού. Για θερμοκρασία T και πίεση p , ο όγκος του αέριου μίγματος είναι

$$V = \frac{RT}{p} \left[n_{\alpha\delta\rho} + n_0 + n_0 X \sum_j \nu_j \right] \quad (2.10)$$

όπου R η σταθερά των αερίων. Αν ορίσουμε ως Δn τη διαφορά ανάμεσα στον αριθμό των γραμμομορίων των προϊόντων και τον αριθμό των γραμμομορίων των αντιδρώντων:

$$\Delta n = \sum_j n_j \quad (2.11)$$

τότε η εξίσ. (2.10) γράφεται

$$V = \frac{RT}{p} [n_{\alpha\delta\rho} + n_0(1 + X \Delta v)] \quad (2.12)$$

Στην (αυθαίρετη) κατάσταση αναφοράς, ο όγκος V_0 είναι

$$V_0 = \frac{RT_0}{p_0} [n_{\alpha\delta\rho} + n_0] \quad (2.13)$$

Ορίζοντας ως β τον συντελεστή «φυσικής» διαστολής του όγκου (από την αλλαγή των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας)

$$b = \frac{p_0 T}{p T_0} \quad (2.14)$$

και ως ε τον συντελεστή «χημικής» διαστολής του όγκου, λόγω της τυχόν αύξησης του αριθμού των γραμμομορίων

$$\varepsilon = \frac{\Delta v}{1 + \frac{n_{\alpha\delta\rho}}{n_0}} \quad (2.15)$$

και εισάγοντας τα V_0 , ε και β στην εξίσ. (2.13) προκύπτει:

$$V = \beta V_0 (1 + \varepsilon X) \quad (2.16)$$

που μας δίνει τη μεταβολή του όγκου ανάλογα με το αν ο αριθμός των γραμμομορίων αυξάνεται ή μειώνεται, και ανάλογα με την παρουσία ή μη αδρανών συστατικών.

Η γραμμομοριακή συγκέντρωση του κάθε συστατικού προκύπτει:

$$C_j = \frac{n_j}{V} = \frac{n_0 \left(\frac{n_{j0} + v_j X}{n_0} \right)}{\beta (1 + \varepsilon X) V_0} = \left(\frac{n_0}{V_0} \right) \frac{\left(\frac{n_{j0} + v_j X}{n_0} \right)}{\beta (1 + \varepsilon X)} = C_0 \frac{\left(\frac{n_{j0} + v_j X}{n_0} \right)}{\beta (1 + \varepsilon X)} \quad (2.17)$$

όπου C_0 είναι η συγκέντρωση των δραστικών συστατικών (αντιδρώντων, χωρίς τα αδρανή) στην κατάσταση αναφοράς.

Οι μερικές πιέσεις γράφονται παρομοίως με βάση τη συνολική πίεση στην κατάσταση αναφοράς:

$$p_j = p \left(\frac{n_{j0} + v_j n_0 X}{n_{\alpha\delta\rho} + n_0 (1 + X \Delta v)} \right) = p \left(\frac{\frac{n_{j0} + v_j X}{n_0}}{1 + \frac{n_{\alpha\delta\rho}}{n_0} + X \Delta v} \right) = \left(\frac{p}{1 + \frac{n_{\alpha\delta\rho}}{n_0}} \right) \left(\frac{\frac{n_{j0} + v_j X}{n_0}}{1 + \varepsilon X} \right) \quad (2.18)$$

ενώ η μερική πίεση των αδρανών είναι:

$$p_A = p \frac{\left(\frac{n_{\alpha\delta\rho}}{n_0} \right)}{\left(1 + \frac{n_{\alpha\delta\rho}}{n_0} \right) (1 + \varepsilon X)} \quad (2.19)$$

Στην περίπτωση ανοικτού συστήματος, που έχει φτάσει σε σταθερές συνθήκες ροής και αντίδρασης, η μεταβολή στην πίεση και τη θερμοκρασία επηρεάζουν όχι πια τον όγκο αλλά την ογκομετρική παροχή, ενώ η μεταβολή της αντίδρασης επηρεάζει όχι πια τον αριθμό των γραμμομορίων, αλλά τη γραμμομοριακή παροχή. Έτσι, η εξίσωση των τελείων αερίων ($PV = nRT$) γράφεται για συνεχή ροή:

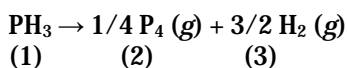
$$p q = F R T \quad (2.20)$$

οπότε στις παραπάνω εξισώσεις αρκεί να αντικαταστήσουμε τον όγκο V με την ογκομετρική παροχή q , τον αριθμό γραμμομορίων n_j με την γραμμομοριακή παροχή F_j (και τον αριθμό των αδρανών γραμμομορίων n_A με την παροχή αδρανών F_A) και λαμβάνονται οι αντίστοιχες εξισώσεις για ανοικτό σύστημα (δηλαδή με συνεχή ροή). Για παράδειγμα, η μεταβολή της ογκομετρικής παροχής δίνεται από την εξίσωση

$$q = \beta q_0 (1 + \varepsilon X) \quad (2.21)$$

Παράδειγμα 2.5. Τροφοδοτούμε έναν χημικό αντιδραστήρα με αέριο που περιέχει **60%** άζωτο και **40%** φωσφίνη (PH_3) με παροχή $50 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ σε πίεση **0.1 MPa** και **0 °C**. Η φωσφίνη διασπάται σε αέριο φωσφόρο και υδρογόνο. Στην έξοδο του αντιδραστήρα, η φωσφίνη έχει μετατραπεί κατά **70%**, η συνολική πίεση είναι **0.5 MPa** και η θερμοκρασία είναι **650 °C**. Να υπολογιστούν: η ογκομετρική παροχή, οι μερικές πιέσεις και οι συγκεντρώσεις στην έξοδο του αντιδραστήρα. Να θεωρηθούν όλα τα αέρια ιδανικά.

ΛΥΣΗ. Η διάσπαση της φωσφίνης γράφεται



H συνολική μετατροπή X συμπίπτει εδώ με τη μετατροπή της φωσφίνης

$$X = X_1 = 0.7$$

$$\Delta v = 1.5 + 0.25 - 1 = 0.75$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta v}{1 + \frac{n_{\text{αδρ}}}{n_0}} = \frac{0.75}{1 + \frac{60}{40}} = 0.3$$

Με τα δεδομένα ότι $P_0 = 0.1 \text{ MPa}$, $T_0 = 273 \text{ K}$, και $P = 0.5 \text{ MPa}$, $T = 650 \text{ °C} = 923 \text{ K}$

$$\beta = \frac{p_0}{p} \times \frac{T}{T_0} = \frac{0.1}{0.5} \times \frac{923}{273} = 0.676$$

και υπολογίζεται η ογκομετρική παροχή στην έξοδο του αντιδραστήρα:

$$q = \beta q_0 (1 + \varepsilon X) = 0.676 \times 50 \times (1 + 0.3 \times 0.7) = 40.9 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$$

(σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που επικρατούν στην έξοδο του αντιδραστήρα).

Οι γραμμομοριακές συστάσεις προκύπτουν από τις εξισώσεις:

$$x_j = \frac{\frac{n_{j0}}{n_0} + \nu_j X}{1 + \frac{n_{\text{αδρ}}}{n_0} + X \Delta v} \quad (\text{για τα αντιδρώντα και προϊόντα})$$

και

$$x_A = \frac{\frac{n_{\alpha\delta\rho}}{n_0}}{1 + \frac{n_{\alpha\delta\rho}}{n_0} + X \Delta\nu} \quad (\text{για τα αδρανή})$$

Με βάση αυτές τις εξισώσεις προκύπτει:

$$x_1 = x_{\text{PH}_3} = \frac{1-0.7}{2.5+0.75 \times 0.7} = \frac{0.3}{3.025} = 0.099$$

$$x_2 = x_{\text{P}_4} = \frac{0.25 \times 0.7}{3.025} = 0.058$$

$$x_3 = x_{\text{H}_2} = \frac{1.5 \times 0.7}{3.025} = 0.347$$

$$x_{\alpha\delta\rho} = \frac{1.5}{3.025} = 0.496$$

Οι μερικές πιέσεις και οι συγκεντρώσεις υπολογίζονται από τις γραμμομοριακές συστάσεις:

$$p_1 = p x_1 = 0.0495 \text{ MPa}$$

$$p_2 = \dots = 0.029 \text{ MPa}$$

$$p_3 = \dots = 0.1735 \text{ MPa}$$

$$p_{\alpha\delta\rho} = \dots = 0.248 \text{ MPa}$$

και

$$C_1 = \frac{p}{RT} x_1 = 6.45 \text{ mol m}^{-3}$$

$$C_2 = \dots = 3.78 \text{ mol m}^{-3}$$

$$C_3 = \dots = 22.6 \text{ mol m}^{-3}$$

$$C_{\alpha\delta\rho} = \dots = 32.3 \text{ mol m}^{-3}$$