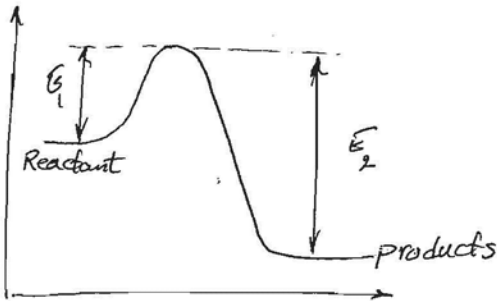


حلیه اول :

- ① محاسبه گرمای واکنش
- ② محاسبه حداکثر میزان مشتقات واکنش

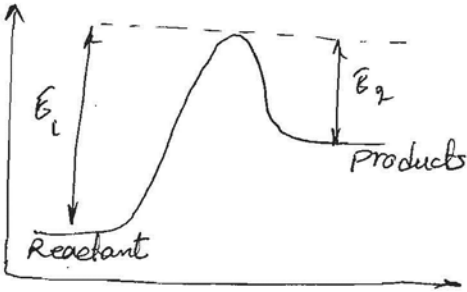


گرمای واکنش همواره گرمایی است که از محیط بیرون به سیستم در حجم ثابت و دمای ثابت اولیه (قبل از واکنش) و حالت نهایی (بعد از واکنش) به هم برابر باشند.



$$\Delta H_r = E_1 - E_2 < 0 \rightarrow \text{واکنش گرمازا است}$$

این مثال انرژی به محیط داده شده است.



$$\Delta H_r = E_1 - E_2 > 0 \rightarrow \text{واکنش گرماگیر است}$$

در هر تبدیل تعادلی در هر تبدیل خود واکنش دهنده است که سه از آنها توان بر حسب هم باشد.

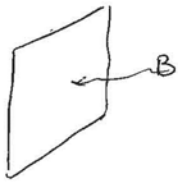
یک سیستم زمانی به تعادل می رسد که در یک زمان ثابت انرژی سیستم به حداقل میزان برسد.

حرفه $\Delta G = 0$ بر فراز نمودار خود انجام می شود و در $\Delta G < 0$ و $\Delta G > 0$ زمان غیر خود بخود است و در حالت $\Delta G = 0$

حالت تعادل را داریم.

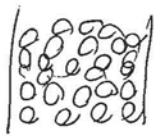
منظور از سرعت واکنش

تعداد مول‌های از خود آن که در واحد زمان در واحد پهنای متر سیستم از بین می‌رود و یا تولید می‌شود.



$$r_B = \frac{1}{A} \frac{dn_B}{dt}$$

مثلاً وقتی که واکنش روی سطح انجام می‌شود:



$$r_B = \frac{1}{w} \frac{dn_B}{dt}$$

فصل کتاب است.

در یک سیستم کاتالستی:

در صورتی:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \xrightarrow{\text{اگر حجم ثابت باشد}} r_i = \frac{d\left(\frac{n_i}{V}\right)}{dt}$$

$$r_i = \frac{dc_i}{dt}$$

- برای سیستم حجم ثابت:
- ۱) واکنش در فاز مایع انجام می‌گیرد
 - ۲) واکنش در فاز جامد انجام می‌گیرد
 - ۳) واکنش‌های فاز گازی که در یک راکتور حجم ثابت انجام می‌گیرد

واکنش‌ها را از سه نظر تقسیم بندی می‌کنیم:

۱- تقسیم بندی از نظر مقدار فازها

۲- تقسیم بندی از نظر استوکیومتری

۳- تقسیم بندی از نظر مکانیسم

تقسیم بندی از نظر مقدار بازها

۱- مقیاس - همگن : واکش‌های هستند که در یک باز صورت می‌گیرند

۲- نامقاس - ناهمگن : واکش‌های هستند برای انجام آن‌ها حداقل به دو باز نیاز داریم

در واکش‌های مقیاس : $r = f(T, P, C)$ ①

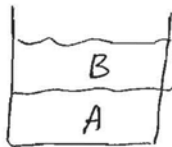
$C \uparrow \rightarrow$ بر مقدار مولکول‌ها اثر می‌گذارد $\rightarrow r \uparrow$

$T \uparrow \rightarrow$ افزایش دمای مولکولی $\rightarrow r \uparrow$

$r = f(T, P, C)$ \rightarrow بازها $\rightarrow r = f(T, C)$

\rightarrow بازها $\rightarrow r = f(T, P)$

در واکش‌های نامقاس :



② عامل اصلی در جهت واکش انتقال جرم و انتقال حرارت است. چون باید اول وجود مایع بر مبنای رساننده باشد بعد واکش رخ دهد.

③ اغلب واکش‌های که در فاز گاز صورت می‌گیرند مقیاسی و غیر کاتالیزی هستند.

④ اغلب واکش‌های که در فاز مایع صورت می‌گیرند مقیاسی و کاتالیزی می‌باشند.

⑤ روش‌های تبدیل واکش‌های نامقاس به مقیاسی :

۱- استفاده از همزن

۲- خرد کردن هر دو فاز

۳- استفاده از امیسیونر یا انواع جلال‌ها به منظور حل کردن یا رسوب کردن یک فاز

۴- استفاده از ماده معلق‌کننده که یک فاز را به صورت معلق در فاز دیگر نگه می‌دارد.



$$\frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{r_R}{r} = \frac{r_S}{s}$$

$$\frac{C_{A_0} - C_A}{a} = \frac{C_{B_0} - C_B}{b} = \frac{C_R - C_{R_0}}{r} = \frac{C_S - C_{S_0}}{s}$$

درجه واکنش :



اگر $-r_A = k C_A^p C_B^q$ باشد واکنش نسبت به A از درجه p و نسبت به B از درجه q

درجه کلی واکنش $p+q$ خواهد بود.

۱- درجه واکنش نسبت به A و B (یعنی p و q) چون از روشهای آزمون گاهی به دست می آید می توان از اعداد اشیای

۲- اگر یک واکنش ابتدایی باشد در این صورت $p=a$ و $q=b$ می باشد.

۳- با فرض گرفتن یک واکنش ابتدایی در یک عدد ثابت درجه واکنش و معادله سرعت واکنش تعیین می کنند.

۴- اگر غلظت یکی از مواد واکنش دهنده با توان منفی در معادله سرعت ظاهر شود برای این گونه واکنش ها درجه

$$-r_A = k C_A^2 C_B^{-1}$$

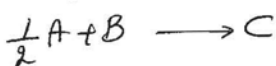
کلی معنی نمی شود.

۵- اگر در معادله سرعت غلظت محصولات وارد شود هم درجه کلی برای واکنش معنی ندارد.

۲- مشخص ابتدایی یا غیر ابتدایی بودن واکنش :

مولکولاریته : تعدادی از مولکولهای واکنش دهنده که در مرحله تعیین سرعت واکنش شرکت می کنند.

مولکولاریته قضا عدد صحیحی باشد و قضا از جمع اعداد صحیح بدست می آید.



$$M = 1 + 2 = 3$$

مولکولاریته

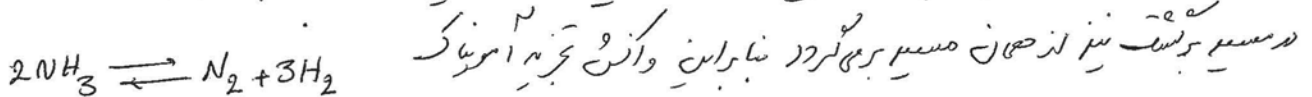


$$M = 1 + 1 = 2 \text{ مولکول است}$$

تک مولکول هیچ واکنش ابتدایی با مولکولارته برابر تر از سه مولکول شده است :

هر واکنش با مولکولارته برابر تر از ۲ غیر ابتدایی است .

اصل بازگشت پذیری میکروسکوپی : اگر یک واکنش در مسیر رفت مسیر معکوس را برای انجام واکنش انتخاب کند



در مسیر برگشت به اصل مولکولارته ۴ دارد غیر ابتدایی است پس در مسیر رفت هم با معادل آنکه مولکولارته ۲ است غیر ابتدایی است و در کل غیر ابتدایی است .

اگر واکنشی ابتدایی باشد در آن واکنش با مولکولارته برابر است .

اگر واکنشی ابتدایی باشد می توانیم طرفین معادله واکنش را در عددی ضرب کنیم بدون آنکه معادله برعکس تغییر کند .

جلسه دوم :

ثابت سرعت واکنش :

سرعت اغلب واکنش‌ها شیمیایی با افزایش دما افزایش پیدا می‌کنند و رابطه سرعت یک واکنش به دما توسط قانون آرنیوس به نام ثابت سرعت واکنش بررسی می‌شود.

واحد ثابت سرعت واکنش (k) :

$$-r_A = k C_A^n$$

$$\frac{\text{mol}}{\text{time} \cdot \text{vol}} = k \left(\frac{\text{mol}}{\text{vol}} \right)^n$$

$$\Rightarrow [k] : \left(\frac{\text{mol}}{\text{vol}} \right)^{1-n} \cdot \text{time}^{-1}$$

$$[k] : (\text{concentration})^{1-n} \cdot \text{time}^{-1}$$

$n=0$ واکنش درجه صفر $\Rightarrow [k] : \frac{\text{mol}}{\text{vol} \cdot \text{time}} \rightarrow \frac{\text{mol}}{\text{lit} \cdot \text{sec}}$

$n=1$ واکنش درجه اول $\Rightarrow [k] : \text{time}^{-1} \rightarrow \text{min}^{-1}$

$n=2$ واکنش درجه دوم $\Rightarrow [k] : \frac{\text{vol}}{\text{mol} \cdot \text{time}} \rightarrow \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{sec}}$

تئوری آرنیوس :

عامل اصلی در انجام یک واکنش برخورد ذرات می‌باشد و گاهی به برخورد‌هایی طرد که انرژی آنها از یک حد مشخص است $e^{-E/RT}$ که این از برخورد‌ها نشان می‌دهد که انرژی برخوردی آنها بیشتر از E است.

در تئوری آرنیوس k_0 ضریب برخورد می‌باشد. تعداد برخورد‌هایی است که در واحد زمان در واحد حجم اتفاق می‌افتد. در تئوری آرنیوس فرض می‌شود ضریب برخوردی عددی ثابت و مستقل از دما می‌باشد. در تئوری آرنیوس انرژی آکتیواسیون (E) ثابت فرض می‌شود.

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

انرژی آکتیواسیون مقدار انرژی است که مواد اولیه باید بپردازند به محصولات تبدیل شوند. مقدار انرژی که در یک واکنش به دست می‌آید نیز محصولات واکنش باید بپردازند تا به مواد اولیه تبدیل شوند.
 { توضیح‌های انرژی آکتیواسیون

$$\rightarrow k = \frac{k_0}{e^{E/RT}} \quad T \uparrow \Rightarrow \frac{E}{RT} \downarrow \Rightarrow e^{E/RT} \downarrow \Rightarrow \frac{k_0}{e^{E/RT}} \uparrow \Rightarrow k \uparrow$$

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

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E}{RT_2} + \frac{E}{RT_1}}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{-E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$E = \frac{RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}$$

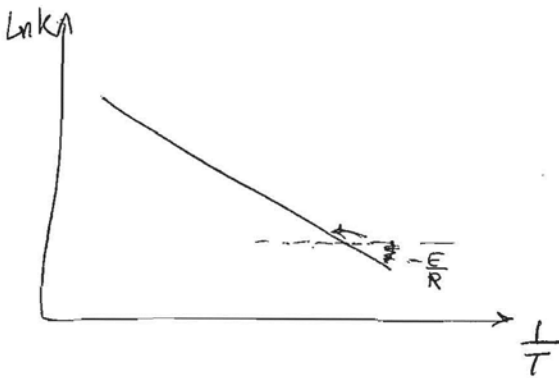
تمام دانه‌ها انرژی آنتی‌توانسونی نسبت دارند (مگر نوزاد چه نوزاد باشد)

(۳) هر چه سرعت دانه بیشتر باشد دانه سریع‌تر انجام می‌دهد.

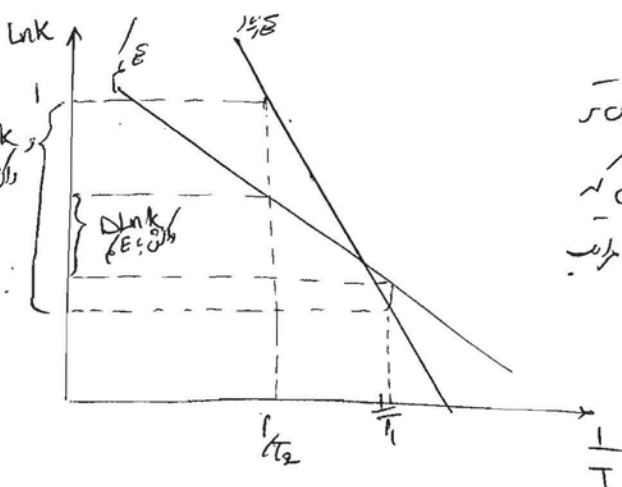
زمن انجام دانه با نسبت سرعت دانه نسبت عکس دارد.

$$\Rightarrow \frac{k_2}{k_1} = \frac{t_1}{t_2} = e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT} \Rightarrow \ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}$$



هر چه نسبت خط بیشتر باشد انرژی آنتی‌توانسونی دانه بیشتر است.



(۴) دانه‌هایی که انرژی آنتی‌توانسونی بالاتری دارند به تغییرات دما حساس‌تر می‌باشند یعنی اگر برای آن دانه دما را به یک اندازه افزایش دهیم دانه‌ای که انرژی آنتی‌توانسونی آن بالاتر باشد نسبت سرعت و در نتیجه سرعت آن به مراتب بیشتر افزایش پیدا می‌کند.

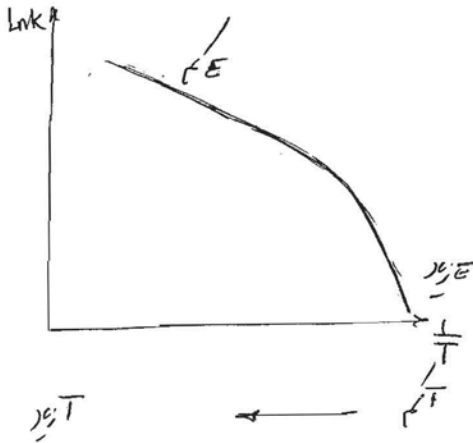
۲) تمام واکنش‌ها در دماهای پایین به تعصبات دما حساس‌تری می‌باشند
 شتاب‌های یک واکنش معین :

A → B

① $T_1 = 50^\circ\text{C} \rightarrow T_2 = 150^\circ\text{C}$

② $T_1 = 1000^\circ\text{C} \rightarrow T_2 = 1100^\circ\text{C}$

برای یک واکنش Lnk بر حسب $\frac{1}{T}$ را رسم کرده ایم. نشان دهنده چیست؟



انرژی لنگ بر حسب $\frac{1}{T}$ خطی نباشد.

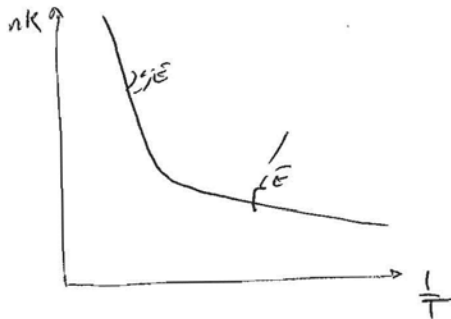
نشان دهنده یک جفت در مکانیزم واکنش است.

در واکنش‌های شیب نرم (سری) : واکنش‌ها کندترند، به دلایل کنترل کننده کل سرعت واکنش خود محدود.

در دماهای کم و واکنش‌ها که انرژی آکتیواسیون کمتری دارند، سرعت واکنش‌ها می‌تواند واکنش‌ها که با انرژی‌های بالاتر و سرعت واکنش‌های پایین‌تری انجام می‌شود معنی واکنش‌ها که با انرژی‌های بالاتر در دماهای پایین کنترل کننده کل سرعت واکنش خود محدود.

به تبعه به شکل یا با افزایش دما واکنش‌ها که با انرژی‌های بالاتر دارند، سرعت واکنش‌ها می‌تواند افزایش دما به نفع واکنش‌ها می‌باشد. انرژی آکتیواسیون زیاد می‌باشد در نتیجه، افزایش دما واکنش‌ها که کمتری دارند کنترل کننده کل سرعت واکنش خود محدود.

سه نمونه فوق نشان دهنده واکنش سری $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ است.



نشان دهنده واکنش سری

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_c \cdot C_A^n \quad \text{(I)} \quad \text{رابطه های فاز صایع :}$$

$$-\frac{dP_A}{dt} = k_p \cdot P_A^n \quad \text{(II)} \quad \text{رابطه های فاز گاز :}$$

برای دانستن اینکه در فاز گاز (یا) صایع کدام است.

$$C_A = \frac{P_A}{RT} \Rightarrow dc_A = \frac{1}{RT} dP_A$$

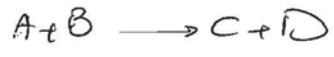
$$\text{(I)} \rightarrow -\frac{1}{RT} \frac{dP_A}{dt} = k_c \left(\frac{P_A}{RT} \right)^n = k_c \frac{P_A^n}{(RT)^n}$$

$$\Rightarrow -\frac{dP_A}{dt} = \frac{k_c}{(RT)^{n-1}} \cdot P_A^n \quad \text{(III)}$$

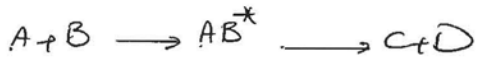
$$\text{(III)} \text{ و } \text{(II)} \rightarrow K_p = \frac{k_c}{(RT)^{n-1}} \Rightarrow k_c = K_p \cdot (RT)^{n-1}$$

$$-r_A = k_c A^m B^n$$

نوعی بر خورد :



فرض کنیم این واکنش به صورت یک واکنش دومرحله‌ای صورت می‌گیرد:



در مرحله بر خورد، فرض می‌شود بر خورد بین ذرات A و B و تشکیل کمپلکس فعال با سرعت ضعیف‌تر صورت می‌گیرد در مرحله دوم، کمپلکس فعال به محصولات یک واکنش سریع می‌باشد. بنابراین در یک واکنش از نظر نوعی بر خورد، بر خورد بین ذرات کنترل کننده کل سرعت واکنش خواهد بود.

ملاحظات نوعی بر خورد به قرار زیر می‌باشد:

- ۱- مولکولها را گرمی و سخت در نظر می‌گیریم.
- ۲- از نظر نوعی بر خورد، عامل اصلی در سرعت یک واکنش بر خورد بین ذرات می‌باشد.
- ۳- مقدور بر خوردی بتواند بر خورد بین ذرات را وابسته به دما در نظر می‌گیرد.
- ۴- تابع توزیع بولتزمان در مقدور بر خوردی نیز در دست است.

$$-r_A = k_c C_A \cdot C_B$$

$$\downarrow$$

$$k_0 \alpha T^{0.5}$$

صفت بر خوردی

معادله سرعت واکنش‌های غیر ایزرمانی :

از آنجا که واکنش‌های غیر ایزرمانی همگی از چندین واکنش ایزرمانی نسبت به هم می‌سازند که معادله آنها را داریم لذا امکان نوشتن معادله سرعت از روی معادله واکنش برای واکنش‌های غیر ایزرمانی وجود ندارد. در زمانی که مکانیسم واکنش را در دست می‌توانیم با قوسین زیر معادله سرعت واکنش را درست آورد.

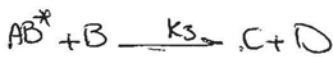
۱) اگر یک ماده در یک چندین واکنش شیمیایی در بین خود شرکت کند، می‌تواند در هر یک از این واکنش‌ها به صورت مصرف یا تولید ظاهر شود. مجموع سرعت واکنش از بین رفتن یا تولید در طول واکنش.

$$r_i = \sum r_j$$

۲) غلظت کمپلکس فعال در طول واکنش معادله است $r_{\text{فعال}} = r_{\text{تولید}} - r_{\text{تخریب}}$ و بازنه تغییر نمی‌کند.

$$\frac{dC_{\text{کمپلکس}}}{dt} = 0$$

مثال : برای واکنش $A + 2B \rightarrow C + D$ مکانیسم زیر را در نظر بگیرید :



معادله سرعت از بین رفتن A را درست آورد :

$$-r_A = k_1 C_A C_B - k_2 C_{AB^*} \quad (1)$$

$$\frac{dC_{AB^*}}{dt} = 0 \Rightarrow \text{سرعت صرف } AB^* = \text{سرعت تولید } AB^*$$

$$\Rightarrow k_1 C_A C_B = k_2 C_{AB^*} + k_3 C_{AB^*} \cdot C_B \Rightarrow C_{AB^*} = \frac{k_1 C_A C_B}{k_2 + k_3 C_B}$$

در رابطه (1) برای r_A داریم:

$$-r_A = k_1 C_A C_B - k_2 \frac{k_1 C_A C_B}{k_2 + k_3 C_B}$$

$$\Rightarrow -r_A = \frac{k_1 k_3 C_A C_B^2}{k_2 + k_3 C_B}$$

نکات کلیدی :

در ایزرمانی واکنش : غلظت C_B ضعیف زیاد است پس $k_2 \ll k_3 C_B$ پس از k_2 هر منظم کنیم

$$-r_A = \frac{k_1 k_3 C_A C_B^2}{k_3 C_B} = k_1 C_A C_B$$

در ایزرمانی واکنش در هر واکنش ۲ هم می‌آید

در ایزرمانی واکنش : غلظت C_B خیلی کم است پس $k_2 \gg k_3 C_B$ پس از $k_3 C_B$ هر منظم کنیم

$$-r_A = \frac{k_1 k_3 C_A C_B^2}{k_2} = k' C_A C_B^2$$

در ایزرمانی واکنش در هر واکنش ۳ است.

دانش‌هایی که در آنجا در طول واکنش تعیین می‌کنند به واکنش‌های درجه متغیر (shifting order) معروف اند.

سوال: تعیین درجه در هر غلظت متعلق می‌افتد؟

تعیین درجه تدریجی اتفاق می‌افتد یعنی از 2 به 2.1 بعد 2.5 و بعد ... به 3 می‌رسد -

مثلا در مثال حل شده:

ترم‌هایی که در مخرج وجود دارند وقتی با هم برابر شوند تکرار می‌شوند که نمی‌توان از دیگری صرف نظر کرد

$$k_2 = k_3 C_B \rightarrow C_B = \frac{k_2}{k_3}$$

سوال: در واکنش $A \rightarrow R$ ، معادله سرعت $-r_A = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A}$ که در غلظت‌های پایین از A و غلظت‌های بالا از A در واکنش متفاوت می‌باشد تعیین کنید واکنش در چه غلظت متعلق می‌افتد؟

$$1 = k_2 C_A \rightarrow C_A = \frac{1}{k_2}$$

سوال: در همان مثال حل شده صنفه قبل انرژی انتگرال‌سوی در انتهای واکنش چه قدر است؟

تعیین در انتهای واکنش داریم:

$$-r_A = k_1 C_A C_B \Rightarrow E = E_1$$

$$k_1 = k_{o1} e^{-E_1/RT}$$

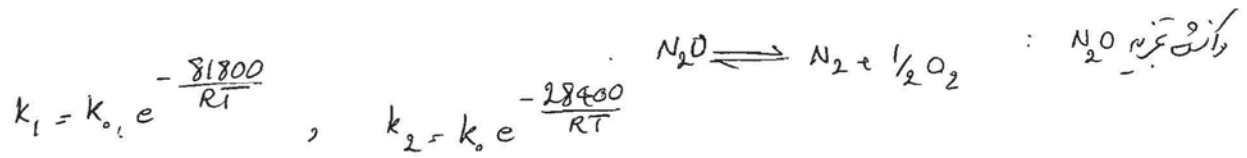
$$k_2 = k_{o2} e^{-E_2/RT}$$

$$k_3 = k_{o3} e^{-E_3/RT}$$

تعیین در انتهای واکنش داریم:

$$-r_A = \frac{k_1 k_3}{k_2} C_A C_B^2 = k' C_A C_B^2$$

$$k'_o \cdot e^{-E'/RT} = \frac{k_{o1} k_{o3}}{k_{o2}} e^{\frac{-E_1 - E_3 + E_2}{RT}} \rightarrow E' = -E_1 - E_3 + E_2$$



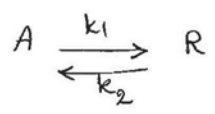
$$-r_{N_2O} = \frac{k_1 [N_2O]^2}{1 + k_2 [N_2O]}$$

دوره واکنش استوکیومتری واکنش در لحظات اولیه صاف است ؟

لحظات اولیه $k_2 [N_2O] \gg 1 \rightarrow -r_{N_2O} = \frac{k_1}{k_2} [N_2O]$

در ابتدا واکنش صاف است !

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_{o1}}{k_{o2}} e^{-\frac{(E_1 - E_2)}{RT}} \rightarrow E = E_1 - E_2 = 81800 - 28400 = 53400$$



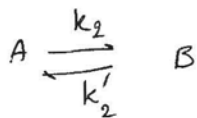
- $C_{R_0} = 1$
- $C_{A_0} = 5$
- $k_e = 2$
- $C_{Ae} = ?$

تغییر زمان استوکیومتری واکنش در وقت در ابتدا برابر است :

$$k_1 C_{Ae} = k_2 C_{Re}$$

$$k_e = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{Re}}{C_{Ae}} = \frac{C_{R_0} + (C_{A_0} - C_{Ae})}{C_{Ae}}$$

$$2 = \frac{1 + 5 - C_{Ae}}{C_{Ae}} \quad \begin{matrix} C_{Ae} = 2 \\ C_{Re} = 4 \end{matrix}$$



$$C_{B_0} = 0$$

$$X_e = 0.6 \quad \text{و} \quad 1/60$$

و $k_2 > k_2'$ است

در حالت تعادل : $k_2 C_{Ae} = k_2' C_{Be} \rightarrow$

$$K_e = \frac{k_2}{k_2'} = \frac{C_{Be}}{C_{Ae}} = \frac{C_{B_0} + C_{A_0} X_{Ae}}{C_{A_0} (1 - X_{Ae})} = \frac{C_{A_0} X_{Ae}}{C_{A_0} (1 - X_{Ae})} = \frac{X_{Ae}}{1 - X_{Ae}}$$

$$\rightarrow \frac{k_2}{k_2'} = \frac{0.6}{1 - 0.6} = 1.5$$

در صورتی که غلظت ماده اول را ۴ برابر کنیم سرعت واکنش ۲ برابر می شود در حالت تعادل چه قدر است ؟

$$-r_A = k C_A^n$$

$$\frac{-r_{A2}}{-r_{A1}} = \left(\frac{C_{A2}}{C_{A1}} \right)^n \Rightarrow 2 = 4^n \rightarrow \ln 2 = n \ln 4$$

$$\Rightarrow n = \frac{\ln 2}{\ln 4} = \frac{1}{2}$$

تفسیر نتایج حاصل از واکنش ها :

در حالت کلی واکنش ها را به دو دسته تقسیم می کنیم .
 ۱) ناپوشه Batelu : مواد اولیه را بدون واکنش میزنیم و بعد از آن دست را می کشیم محصولات را از واکنش خارج می کنیم

۲) جاری continues : مواد اولیه به طور مداوم وارد واکنش می شوند و واکنش انجام می شود و محصولات به طور پیوسته تولید می شوند

اغلب واکنش های که می توانیم در واکنش های Batelu انجام می دهیم .
 ~~~~~  
 هم چنین واکنش های که بسیار سریع هستند و یا در فاز گاز صورت می گیرند اغلب در واکنش های جاری مورد بررسی قرار می گیرند .  
 واکنش های پیوسته و واکنش های که منجر به تولید چند محصول می شوند نیز در واکنش های جاری بررسی می شوند .

برای بدست آوردن سرعت یک واکنش دو روش وجود دارد : ۱- روش اشتراکی ۲- روش نقطه سنجی

A → product

| $C_A$     | t     |
|-----------|-------|
| $C_{A_0}$ | 0     |
| $C_{A_1}$ | $t_1$ |
| $C_{A_2}$ | $t_2$ |
| ⋮         | ⋮     |

۱- روش اشتراکی : در زمان های مختلف  $C_A$  را اندازه می گیریم .  
 $-r_A = kC_A^n$   
 $-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n$   
 $-\frac{dC_A}{C_A^n} = k dt \rightarrow -\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^n} = \int_0^t k dt = kt$

$\Rightarrow f(C_A) = kt$

این رسم تابعی از غلظت بر حسب زمان به خط راست بدست می آید .  
 n عددی زوج شده تابع رسم می کنیم اگر خط بدست آمده درست است این که n عددی فرد است

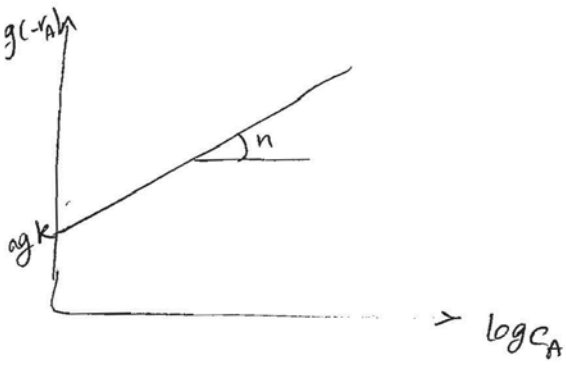
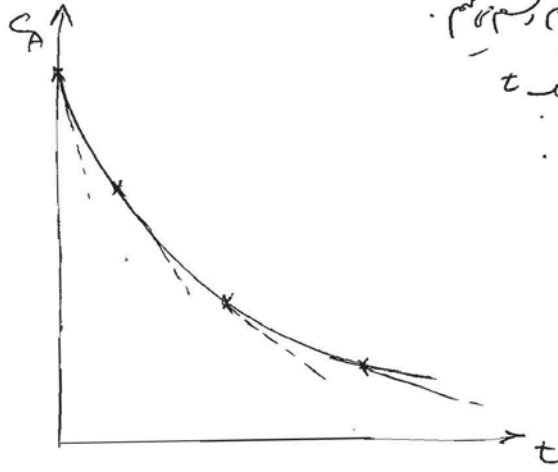
میزنیم روش اشتراکی روش مناسبی برای بدست آوردن معادله سرعت واکنش نیست بلکه برای یک کردن داده ها و واکنش به کار می رود (تأیید صحت داده واکنش)

در این نمودار محور  $C_A$  بر حسب  $t$  و اگر از آن به دست آورده بودیم رسم کنیم.  
 در نقاط مختلفه که غلظت ها معلوم است معادله بر حسب  $C_A$  بر حسب  $t$   
 رسم کنیم. شیب خط معادله برابر سرعت در آن نقطه می باشد.

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

| $C_A$     | $t$   | $-r_A$ |
|-----------|-------|--------|
| $C_{A_0}$ | 0     | ✓      |
| $C_{A_1}$ | $t_1$ | ✓      |
| $C_{A_2}$ | $t_2$ | ✓      |

حال می توانیم جدول را کامل کنیم.



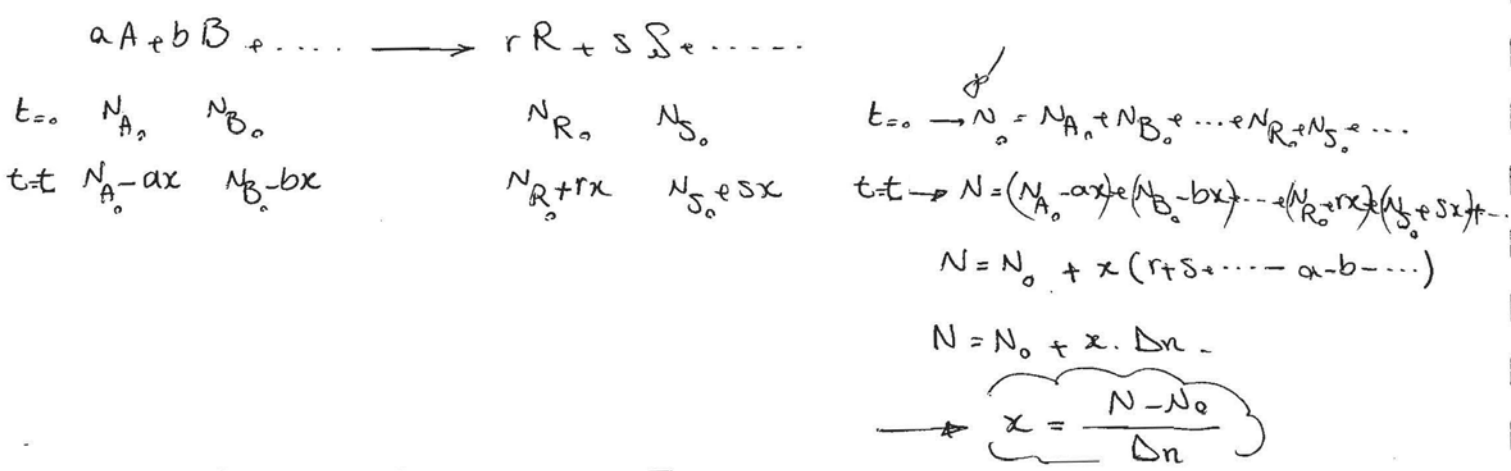
حال نمودار  $\log(-r_A)$  بر حسب  $\log C_A$  را رسم کنیم.  
 خطی با شیب  $n$  و عرض از مبدأ  $\log k$  به دست می آید.  
 $n$  و  $\log k$  مشخص می شود.

از روی نمودار می توانیم استنباط کنیم که داده ها به طرز کلیه در فواصل زمانی مشخص باشند.  
 در اکثر داده ها برآیند باشند از روی اشتغال استنباط می کنیم.

دانش های فاز طاری :

دانش های فاز طاری از زمان ثابت و حجم متغیر انجام می شود.  
 یا در حجم ثابت زمان متغیر " "

دانش های فاز طاری در حجم ثابت و فشار متغیر :



$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A_0} - \alpha x}{V} = \frac{N_{A_0}}{V} - \frac{\alpha}{V} \cdot x = \frac{N_{A_0}}{V} - \frac{\alpha}{V} \left( \frac{N - N_0}{\Delta n} \right)$$

$$C_A = C_{A_0} - \frac{\alpha}{\Delta n} (C - C_0)$$

از آنجا که  $C_A = \frac{P_A}{RT}$  ،  $C_{A_0} = \frac{P_{A_0}}{RT}$  ،  $C = \frac{\pi}{RT}$  ،  $C_0 = \frac{\pi_0}{RT}$

$$\rightarrow \frac{P_A}{RT} = \frac{P_{A_0}}{RT} - \frac{\alpha}{\Delta n} \left( \frac{\pi}{RT} - \frac{\pi_0}{RT} \right)$$

این دو طرف را در  $RT$  ضرب می‌کنیم:

$$P_A = P_{A_0} - \frac{\alpha}{\Delta n} (\pi - \pi_0)$$

$\downarrow$                        $\swarrow$   
 $P_A = \gamma_A \pi$                $P_{A_0} = \gamma_A \pi_0$

$$P_B - P_{B_0} = -\frac{b}{\Delta n} (\pi - \pi_0)$$

$$P_R - P_{R_0} = \frac{r}{\Delta n} (\pi - \pi_0)$$

مثال: واکنش  $2A \rightarrow 5R + C$  در فاز گاز مایه A ظاهر و یافت را اولاً  $2 \text{ atm}$  شروع می‌شود برای این واکنش یافت سرعت  $0.2 \frac{\text{atm}}{\text{min}}$  می‌باشد. پس از گذشت 5 دقیقه از شروع واکنش فشار طرف بر حسب اتمسفر را حساب کنید.

$$\gamma_A \pi_0 = 1 \times 2 = 2$$

$$P_A = P_{A_0} - \frac{\alpha}{\Delta n} (\pi - \pi_0)$$

$$P_A = 2 - \frac{2}{4} (\pi - 2)$$

برای اینکه فشار طرفی مایه A را پس از گذشت 5 دقیقه محاسبه کنیم:

$$-\frac{dP_A}{dt} = k_p P_A^n$$

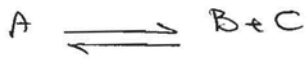
با توجه به واکنش اولی و  $k$  در صورتی که برابر است با  $0.2 \frac{\text{atm}}{\text{min}}$  از آنجا که واکنش اولی است، در آنجا  $n=1$  می‌باشد.

$$-\frac{dP_A}{dt} = k_p \rightarrow \int_{P_{A_0}}^{P_A} -dP_A = \int_0^t k_p dt \rightarrow P_A = P_{A_0} - kt$$

$$P_A = 2 - (0.2 \times 5)$$

$$P_A = 1 \text{ atm}$$

$$P_A = 2 - \frac{2}{4} (\pi - 2) \rightarrow 1 = 2 - \frac{2}{4} (\pi - 2) \rightarrow \pi = 4 \text{ atm}$$



| t  | P   |
|----|-----|
| 0  | 300 |
| 10 | 310 |
| ∞  | 330 |
| ∞  | 500 |

سوال  
 فازهای . در وضعیت وقت مشخص  
 ثابت تعادل دارند و بعد از 100 mm-Hg ؟

بسته به دما که در تعادل است

در این منظور از تعادل مساوی  $k_p$  است

و این با اضافه شدن B و C و برداشتن A و برداشتن C و برداشتن B

$$k_p = \frac{P_B \cdot P_C}{P_A} = \frac{P_B \cdot P_B}{P_A} = \frac{P_B^2}{P_A}$$

$$P_B = P_{B_0} + \frac{b}{\Delta n} (\pi - \pi_0)$$

$$P_B = 0 + \frac{1}{1} (500 - 300) = 200 \text{ mm-Hg}$$

$$P_A = P_{A_0} - \frac{a}{\Delta n} (\pi - \pi_0)$$

$$\rightarrow k_p = \frac{200 \times 200}{100} = 400 \text{ mm-Hg}$$

$$P_A = 300 - \frac{1}{1} (500 - 300) = 100 \text{ mm-Hg}$$

- کسر تبدیل در واکنش‌های فاز صایع :

کسر تبدیل

$$x_A = \frac{N_{A_0} - N_A}{N_{A_0}} \rightarrow x_A = 1 - \frac{N_A}{N_{A_0}}$$

$$x_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A_0}}$$

$$C_A = C_{A_0} (1 - x_A)$$

$$C_A = C_{A_0} - \underbrace{C_{A_0} x_A}_{\text{کسر تبدیل}} \rightarrow \text{کسر تبدیل}$$

بررسی روشی آنالیز برای واکنش‌های مختلف در فاز صایع :  
بررسی واکنش‌های درجه اول و یک مولکولی :

A → product

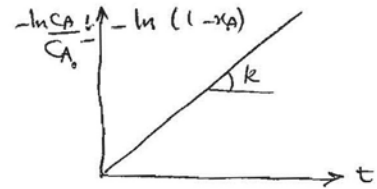
$$-r_A = k C_A$$

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

$$\rightarrow \frac{-dC_A}{C_A} = k dt$$

$$\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{-dC_A}{C_A} = \int_0^t k dt$$

$$\rightarrow -\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = kt$$



$$C_A = C_{A_0} (1 - x_A) \rightarrow \frac{C_A}{C_{A_0}} = 1 - x_A$$

$$\rightarrow -\ln(1 - x_A) = kt$$

واکنش‌های در یک جرم دو مولکولی :



$$-r_A = k C_A \cdot C_B$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_{A_0} (1-x_A) \cdot (C_{B_0} - C_{A_0} x_A)$$

$$C_B \cdot x_B = C_{A_0} x_A$$

$$C_A = C_{A_0} (1-x_A) \longrightarrow dC_A = -C_{A_0} dx_A$$

$$\Rightarrow C_{A_0} \frac{dx_A}{dt} = k C_{A_0} (1-x_A) (C_{B_0} - C_{A_0} x_A) = k C_{A_0} (1-x_A) C_{A_0} \left( \frac{C_{B_0}}{C_{A_0}} - x_A \right)$$

$$\longrightarrow \frac{dx_A}{dt} = k C_{A_0} (1-x_A) \left( \frac{C_{B_0}}{C_{A_0}} - x_A \right)$$

اگر مولر واکنش دهنده به نسبت استوکیومتری دارد واکنش شوند در تمام طول واکنش به نسبت استوکیومتری وجود خواهند داشت.  
 حال اگر مولر واکنش دهنده به نسبت استوکیومتری دارد واکنش نشوند و  $\frac{C_{B_0}}{C_{A_0}} = M \neq 1$  آنوقت :

$$\frac{dx_A}{dt} = k C_{A_0} (1-x_A) (M-x_A) \longrightarrow \int_0^{x_A} \frac{dx}{(1-x_A)(M-x_A)} = \int_0^t k C_{A_0} dt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{M-x_A}{M(1-x_A)} = \ln \frac{C_A \cdot C_B}{C_{B_0} \cdot C_A} = (C_{B_0} - C_{A_0}) kt$$

$$M=1 \longrightarrow C_{A_0} = C_{B_0} \longrightarrow C_A = C_B$$

اگر مولر به نسبت استوکیومتری دارد شوند :

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_B = k C_A^2 \longrightarrow -\frac{dC_A}{C_A^2} = k dt \longrightarrow \int_{C_{A_0}}^{C_A} -\frac{dC_A}{C_A^2} = \int_0^t k dt$$

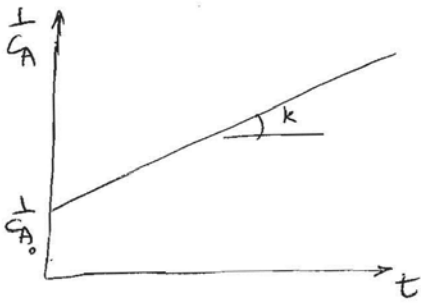
$$\Rightarrow \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = kt$$

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A_0}} + kt$$

$$\rightarrow \frac{1}{C_{A_0}(1-x_A)} - \frac{1}{C_{A_0}} = kt$$

$$\rightarrow \frac{x_A}{1-x_A} = k C_{A_0} t$$

گروه بدون بعد سرعت برای واکنش دوم



این معادلات برای واکنش دوم یک مولکول A → product نیز صادق است.  
 $-r_A = k C_A^2$

مثال: در یک واکنش دوم نازمانی پس از گذشت 5 دقیقه درصد تبدیل به 50٪ میرسد. چه مدت زمان طول می‌کشد تا تبدیل به 75٪ برسد.

$$\frac{\frac{x_{A2}}{1-x_{A2}}}{\frac{x_{A1}}{1-x_{A1}}} = \frac{k C_{A_0} t_2}{k C_{A_0} t_1} \rightarrow \frac{\frac{0.75}{1-0.75}}{\frac{0.5}{1-0.5}} = \frac{t_2}{5} \rightarrow t_2 = 15 \text{ min}$$

مثال: برای واکنش  $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$  ضرایب  $k_1 = 10 \text{ min}^{-1}$  و  $k_2 = 0.1 \text{ min}^{-1}$  حساب کنید چه مدت زمان طول می‌کشد تا درصد تبدیل ماده A به 90٪ تبدیل تعدادی واکنش برسد. واکنش با A حاصل شروع می‌شود.

$$\frac{k_1}{k_2} = K = \frac{C_{B_e}}{C_{A_e}} = \frac{C_{B_0} + C_A x_{A_e}}{C_{A_0}(1-x_{A_e})}$$

$$C_{B_0} = 0 \rightarrow K = \frac{x_{A_e}}{1-x_{A_e}} \rightarrow x_{A_e} = \frac{K}{K+1}$$

⊛ اگر K مقابل نسبتاً زیاد باشد، واکنش را می‌توان فرض کرد که تمام می‌شود و  $x_{A_e} \approx 1$  یا 100٪ فرض می‌کنیم.

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{10}{0.1} = 100 \rightarrow x_{A_e} = 1 \quad \text{در این مثال:}$$

$$x_A = 0.9 \quad x_{A_e} = 0.9$$

از آنجا که  $k_1$  و  $k_2$  مشخص است که واکنش reversible است.

رابطه دینامیک:

$$-\ln(1-x_A) = k_1 t$$

$$-\ln(1-0.9) = 10t \rightarrow t = \frac{\ln 10}{10} = \frac{2.3}{10} \text{ min} = 14.5 \text{ sec}$$

$$\ln 2 = 0.69 \approx 0.7$$

$$\ln 3 = 1.1$$

$$\ln 10 = 2.3$$

فصل: برای واکنش  $A + 2B \rightarrow C$  که موازنه در آن به نسبت استوکیومتری دارد و معادله سرعت واکنش برای  $-r_A = k C_A C_B^2$  می باشد، رابطه غلظت A با respect زمان بدست آورید.

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_B^2$$

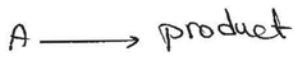
$$\frac{C_{B_0}}{C_{A_0}} = 2 \rightarrow \frac{C_B}{C_A} = 2$$

$$= k C_A (2C_A)^2$$

$$\Rightarrow -\frac{dC_A}{dt} = 4k C_A^3 \rightarrow -\frac{dC_A}{C_A^3} = 4k dt$$

$$\rightarrow \int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{-dC_A}{C_A^3} = \int_0^t 4k dt$$

$$\rightarrow \frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A_0}^2} = 8kt$$



دانشگاه تهران

$-r_A = kC_A^n$

$\rightarrow -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \rightarrow -\frac{dC_A}{C_A^n} = k dt$

$\rightarrow -\int_{C_{A_0}}^{C_A} C_A^{-n} dC_A = \int_0^t k dt \rightarrow -\left[\frac{C_A^{1-n}}{1-n}\right]_{C_{A_0}}^{C_A} = kt$

$\rightarrow \left(\frac{C_{A_0}^{1-n} - C_A^{1-n}}{1-n}\right) = kt$

سوال: چه مدت زمان طول می کشد تا غلظت ماده واکنش دهنده به ۱۰٪ برسد یعنی زمان ختم واکنش:

$t_{end} = \frac{C_{A_0}^{1-n}}{k(1-n)}$    
 مدت که همیشه مثبت است   
 منفی مگر هم باید مثبت باشد  $\rightarrow 1-n > 0 \rightarrow n < 1$

واکنش هایی که در آنجا کمترین از یک باشد در زمان محدودی به پایان می رسند اما واکنش هایی که در آنجا بیشتر از یک باشد بیشتر از یک برای آنجا زمان تقسیم گام به گام می شود.

زمان نصف عمر:   
 مدت زمانی است که طول می کشد تا غلظت ماده واکنش دهنده به نصف مقدار اولیه کاهش یابد.

$t = \frac{C_{A_0}^{1-n} - C_A^{1-n}}{k(1-n)} \xrightarrow{C_A = \frac{C_{A_0}}{2}} t_{1/2} = \frac{C_{A_0}^{1-n} - \left(\frac{C_{A_0}}{2}\right)^{1-n}}{k(1-n)}$

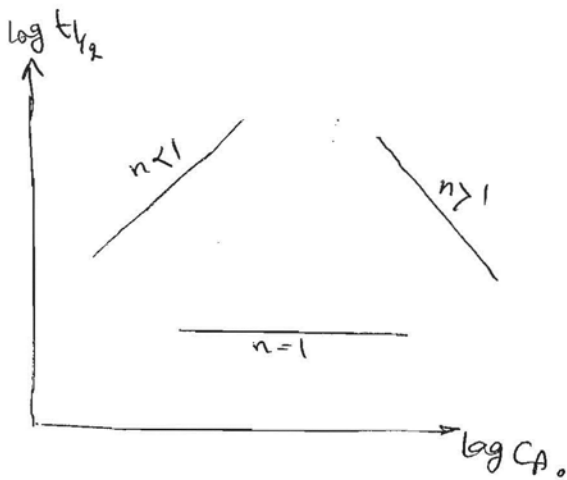
$\rightarrow t_{1/2} = \frac{C_{A_0}^{1-n} - \left(\frac{1}{2}\right)^{1-n} C_{A_0}^{1-n}}{k(1-n)}$

$t_{1/2} = \frac{[1 - 2^{n-1}] C_{A_0}^{1-n}}{k(1-n)}$

$t_{1/2} \propto C_{A_0}^{1-n}$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[1 - 2^{n-1}]}{k(1-n)} C_{A_0}^{1-n} \rightarrow t_{\frac{1}{2}} = k' C_{A_0}^{1-n}$$

$$\log t_{\frac{1}{2}} = \log k' + (1-n) \log C_{A_0}$$



⊛ در واکنش‌های درجه یک زمان نیمی عمده مستقل از غلظت و واکنش‌ها درجه صفر می‌باشد.

$$-\ln \frac{CA}{CA_0} = kt \rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{-\ln 0.5}{k} \rightarrow \frac{0.69}{k} = t_{\frac{1}{2}}$$

⊛ در واکنش‌های درجه صفر که درجه آن‌ها کوچکتر از یک باشد با افزایش غلظت و واکنش‌ها درجه صفر عمده نیز افزایش می‌یابد.

⊛ در واکنش‌های درجه یک که درجه آن‌ها بزرگتر از یک باشد با افزایش غلظت و واکنش‌ها درجه صفر کاهش می‌یابد.

مثال: برای یک واکنش درجه 1.5 زمان نیمی عمده برابر 12.2 min می‌باشد. اگر غلظت و واکنش‌ها درجه صفر را دو برابر کنیم در این صورت زمان نیمی عمده بر حسب ریشه مربع برابر خواهد بود با:

$$\frac{t_2}{t_1} = \left( \frac{CA_{0.2}}{CA_{0.1}} \right)^{1-n} \rightarrow \frac{t_2}{12.2} = \left( \frac{2CA_0}{CA_0} \right)^{1-1.5} = 2^{-0.5}$$

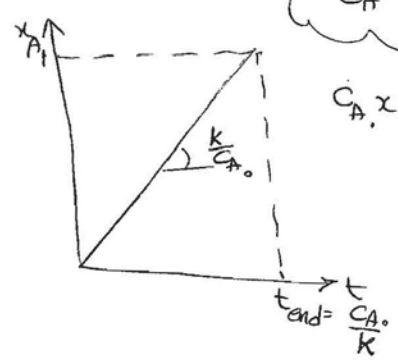
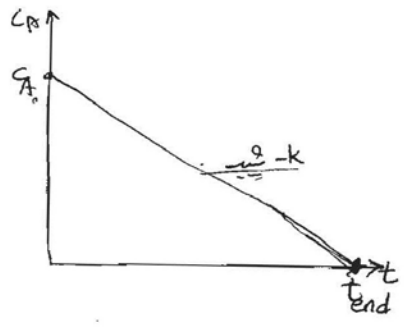
$$\rightarrow t_2 = \frac{12.2}{\sqrt{2}} = 8.6 \text{ min}$$

واکنش‌های درجه صفر:  $A \rightarrow \text{product}$   
 واکنش‌هایی هستند که سرعت آنها توسط عوامل غیر از غلظت ماده واکنش دهنده کنترل می‌شود مثل واکنش‌های  
 قوی‌هایی که سرعت واکنش تابع از دما و سطح مقطع می‌باشد.

$$-r_A = k \rightarrow -dc_A = k dt \rightarrow c_{A_0} - c_A = kt$$

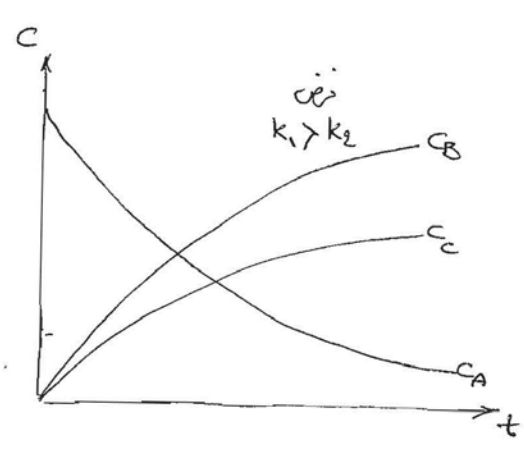
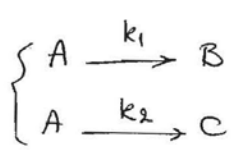
$$c_A = c_{A_0} - kt$$

$$c_A x_A = kt \rightarrow x_A = \frac{k}{c_{A_0}} t$$



$$t_{end} = \frac{c_{A_0}^{1-n}}{k(1-n)} \xrightarrow{n=0} t_{end} = \frac{c_{A_0}}{k}$$

زمان خاتمه واکنش درجه صفر:



واکنش‌های موازی:

$$\begin{aligned} \textcircled{1} \frac{dc_A}{dt} &= k_1 c_A + k_2 c_A \\ &= (k_1 + k_2) c_A \\ &= k' c_A \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow -\ln \frac{c_A}{c_{A_0}} &= k' t \rightarrow c_A = c_{A_0} e^{-(k_1 + k_2)t} \\ -\ln(1 - x_A) &= (k_1 + k_2)t \end{aligned}$$

$$② -\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = (k_1 + k_2)t \rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.69}{k_1 + k_2}$$

$$③ \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A = k_1 C_{A_0} e^{-(k_1 + k_2)t}$$

$$\int_{C_{B_0}}^{C_B} dC_B = \int_0^t k_1 C_{A_0} e^{-(k_1 + k_2)t} dt$$

$$\rightarrow C_B - C_{B_0} = k_1 C_{A_0} \cdot \frac{-1}{k_1 + k_2} \cdot e^{-(k_1 + k_2)t} \Big|_0^t$$

$$C_B - C_{B_0} = \frac{-k_1 C_{A_0}}{k_1 + k_2} [e^{-(k_1 + k_2)t} - 1]$$

$$C_B - C_{B_0} = \frac{k_1 C_{A_0}}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$$

$$C_C - C_{C_0} = \frac{k_2 C_{A_0}}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$$

④

$$C_B - C_{B_0} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} C_{A_0}$$

$$C_C - C_{C_0} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} C_{A_0}$$

نسبت از آنرا نسبت است

$$⑤ \frac{C_B - C_{B_0}}{C_C - C_{C_0}} = \frac{k_1}{k_2} : \text{همواره برقرار است}$$

مثال: واکنش  $A \xrightarrow{k_1} B$  و  $A \xrightarrow{k_2} C$  در آن  $\frac{k_1}{k_2} = 2$  و  $A$  در آن در آن واکنش  $\frac{1}{50}$  ثانیه تا به اتمام می رسد.

از آن  $A$  چه مقدار می ماند (با  $C_{A_0} = 60 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$ ) و در آن واکنش  $C, B$  در آن چه مقدار می ماند  $\frac{\text{mol}}{\text{lit}}$  برابری است:

$$\frac{C_B - C_{B_0}}{C_C - C_{C_0}} = \frac{k_1}{k_2} \rightarrow \frac{C_B}{C_C} = 2 \rightarrow C_B = 2C_C$$

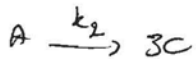
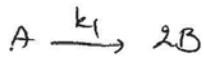
در ابتدا:  $C_A \times V_A = 60 \times 0.5 = 30 \text{ mol}$

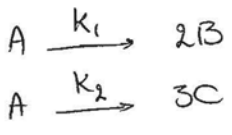
$$\rightarrow C_B + C_C = 30 \text{ mol}$$

$$2C_C + C_C = 30 \rightarrow C_C = 10 \text{ mol/lit}$$

$$C_B = 20 \text{ mol/lit}$$

نتیجه: مقدار مولی را بجای مولی در لیتر که حاصله دانستیم به لیتر نیز تبدیل کردیم.





$$-\dot{C}_A = C_A \cdot x_A = 60 \times 0.5 = 30$$

در این سیستم،  $C_A$  و  $C_B$  و  $C_C$  در هر لحظه برابر است.  $C_A$  در لحظه  $t$  برابر  $C_B$  و  $C_C$  در لحظه  $t$  برابر  $C_A$  است.

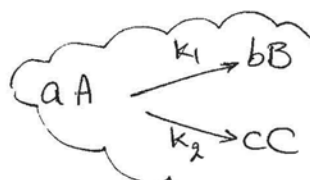
$$\frac{C_B}{2} + \frac{C_C}{3} = -\dot{C}_A$$

$$\frac{C_B}{2} + \frac{C_C}{3} = 30$$

$$\frac{C_B}{C_C} = \frac{k_1}{k_2} = 2$$

$$\rightarrow C_B = \sqrt{\quad}$$

$$C_C = \sqrt{\quad}$$

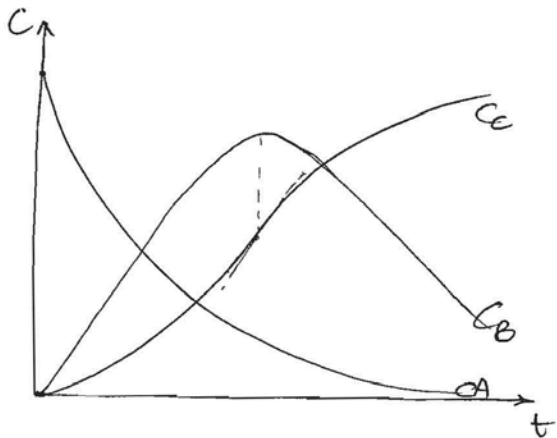
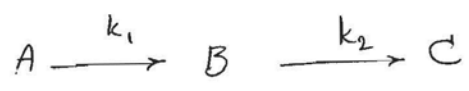


$$\frac{C_B - C_{B_0}}{b} + \frac{C_C - C_{C_0}}{c} = \frac{C_{A_0} - C_A}{a}$$

$$\frac{C_B}{C_C} = \frac{k_1}{k_2}$$

در حالت کلی:

$$C_{A_0}(1-x_A)$$



دانش های سری:

مکانیزم سرعت تشکیل C زمین است نه B. در این مقدار داده شده است.

$$① -r_A = k_1 C_A \rightarrow C_A = C_{A_0} e^{-k_1 t} \rightarrow -\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = k_1 t$$

$$② +r_B = k_1 C_A - k_2 C_B$$

$$\Rightarrow \frac{dC_B}{dt} + k_2 C_B = k_1 C_{A_0} e^{-k_1 t}$$

$$\Rightarrow C_B = \frac{k_1 C_{A_0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

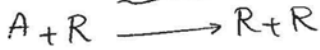
$$③ \frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B \rightarrow \text{در این زمان}$$

$$C_{A_0} = C_A + C_B + C_C \rightarrow C_C = C_{A_0} \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$$

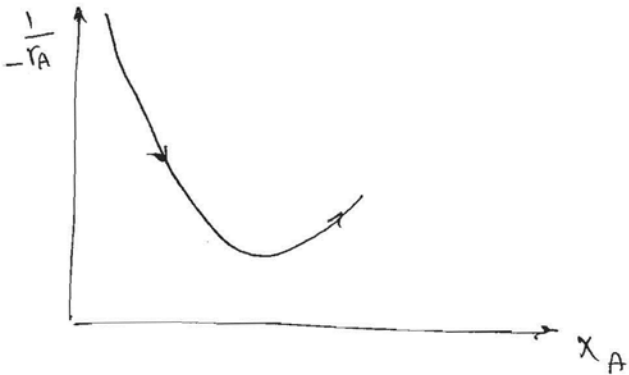
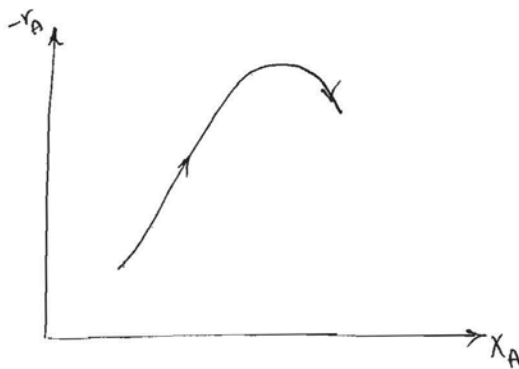
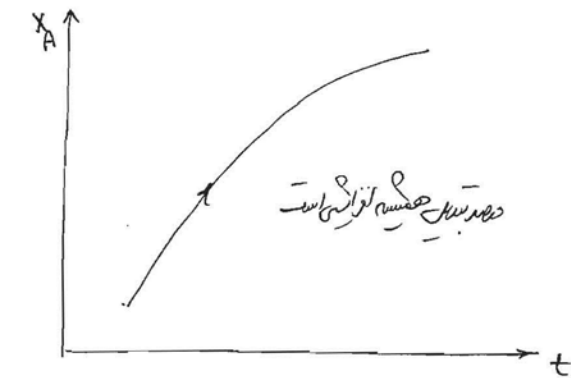
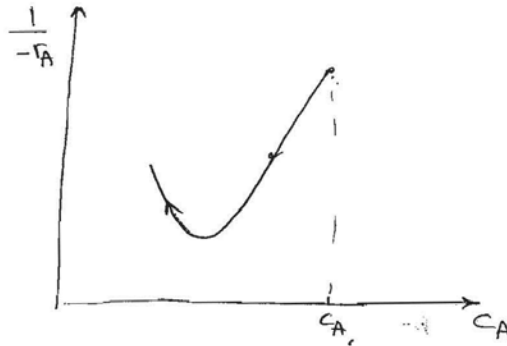
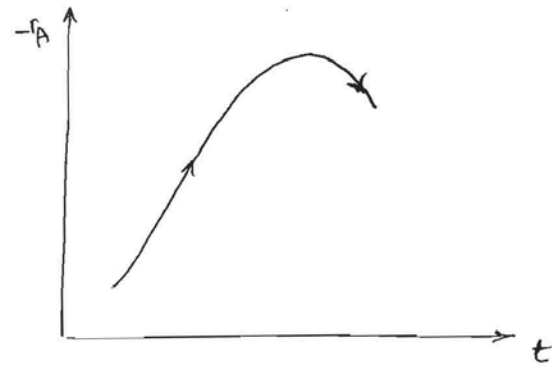
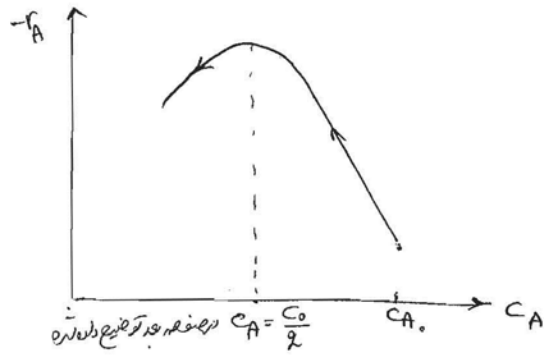


واکنش‌ها می‌توانند نبروری

کانون‌ها می‌توانند نبروری واکنش‌ها می‌توانند که در آن‌ها یکی از محصولات واکنش به عنوان کانون نبروری عمل می‌کند.



در ابتدا واکنش A زیاده R کم است لذا سرعت واکنش کم است.  
 به نسبت زمان R در محدوده افزایش پیدا می‌کند لذا سرعت واکنش  
 افزایش می‌یابد تا به جایی می‌رسیم که کانون نبروری زیاد خواهد بود.  
 A در حال کاهش است لذا سرعت واکنش کاهش می‌یابد.



واکنش‌ها می‌توانند نبروری را اغلب واکنش‌ها می‌توانند در نظریه نبروری

$$-r_A = k C_A \cdot C_R$$

در نقطه

$$C_{A_0} + C_{R_0} = C_0 = C_A + C_R$$

$$-r_A = k C_A (C_0 - C_A)$$

در خواصیم ببینیم در چه لحظاتی از A سرعت واکنش اوسط آنزیمی به حداکثر مقدار خود میرسد.

$$\frac{d(-r_A)}{dC_A} = 0$$

$$\Rightarrow k(C_0 - C_A) - kC_A = 0 \rightarrow C_A = \frac{C_0}{2} = \frac{C_{A_0} + C_{R_0}}{2}$$

در حالتی که  $C_A + C_R = C_0$

$$C_R = C_A = \frac{C_0}{2}$$

$$-r_A = kC_A \cdot C_R$$

$$\rightarrow (-r_A)_{\max} = k \frac{C_0}{2} \cdot \frac{C_0}{2} = \frac{kC_0^2}{4}$$

$$-r_A = kC_A(C_0 - C_A)$$

$$\Rightarrow -\frac{dC_A}{dt} = kC_A(C_0 - C_A) \rightarrow \int_{C_A}^{C_0} \frac{-dC_A}{C_A(C_0 - C_A)} = \int_0^t k dt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{C_R/C_{R_0}}{C_A/C_{A_0}} = ktC_0$$

می خواهم ببینم چه مدت زمان طول می کشد تا سرعت واکنش اوسط آنزیمی به حداکثر خود برسد؟

لحظی که وقتی  $C_R = C_A = \frac{C_0}{2}$  به حداکثر مقدار خود میرسد.

$$C_A = C_R$$

$$\ln \frac{C_R/C_{R_0}}{C_A/C_{A_0}} = ktC_0$$

$$\rightarrow \ln \frac{C_{A_0}}{C_{R_0}} = ktC_0$$

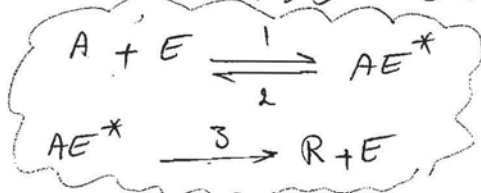
$$\Rightarrow t_{opt} = \frac{1}{kC_0} \ln \frac{C_{A_0}}{C_{R_0}}$$

این زمان نیمه عمر واکنش است

واکنش های آنزیمی



واکنش های آنزیمی واکنش های غیر اتمی هستند و مکانیسم آن برای استنباط واکنش ها از نظر ترمودینامیک است:



$$-r_A = k_1 C_A C_E - k_2 C_{AE^*} \quad (1)$$

$$k_1 C_A C_E = k_2 C_{AE^*} + k_3 C_{AE^*} \quad (2) \rightarrow C_{AE^*} = \frac{k_1 C_A C_E}{k_2 + k_3}$$

در حالتی که  $(1) \rightarrow C_{AE^*}$  داریم:

$$-r_A = \frac{k_1 k_3 C_A C_E}{k_2 + k_3}$$

نتایج مطابقت می‌کند - متن :

۱- سرعت واکنش‌های آنتروپی به غلظت اولیه آنتیم بستگی دارد

۲- در غلظت‌های کم از ماده واکنش دهنده (سوسنرا) سرعت واکنش تابعی از غلظت سوسنرا می‌باشد

۳- در غلظت‌های زیاد از سوسنرا سرعت واکنش مستقل از غلظت سوسنرا می‌باشد

می‌توان - متن به این نتیجه رسید که مکانیزم واکنش‌های آنتروپی را باید تغییر داد

از معادله

$$(2) \Rightarrow k_1 C_A (C_{E_0} - C_{AE^*}) = (k_2 + k_3) C_{AE^*}$$

$$\Rightarrow k_1 C_A C_{E_0} = C_{AE^*} [k_2 + k_3 + k_1 C_A]$$

$$\Rightarrow C_{AE^*} = \frac{k_1 C_A C_{E_0}}{k_3 + k_2 + k_1 C_A} \quad \xrightarrow[\text{قاربی رسم}]{\text{در معادله } C_{AE^*}} \quad -r_A = \frac{k_1 k_3 C_A C_{E_0}}{k_3 + k_2 + k_1 C_A}$$

$$\Rightarrow -r_A = \frac{k_3 C_A C_{E_0}}{\left(\frac{k_2 + k_3}{k_1}\right) C_A}$$

$M = \text{ثابت می‌کند}$

$$\Rightarrow -r_A = \frac{k_3 C_A C_{E_0}}{M + C_A}$$

۱- از این رابطه مشخص است که سرعت واکنش تابعی است از  $C_{E_0}$

۲- اگر سوسنرا غلظت ضعیف‌تر باشد :  $C_A \gg M \rightarrow -r_A = \frac{k_3 C_A C_{E_0}}{C_A} = k_3 C_{E_0}$

سرعت واکنش به غلظت سوسنرا بستگی ندارد

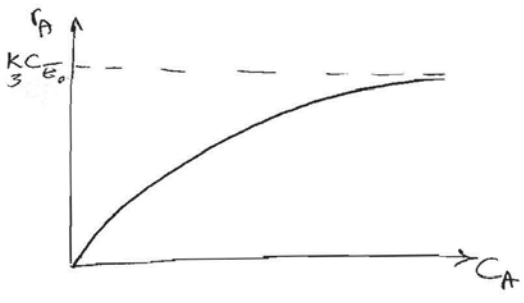
۳- در غلظت‌های زیاد از سوسنرا واکنش مثل یک واکنش درجه صفر رفتار می‌کند

$$C_A \ll M \rightarrow -r_A = \frac{k_3 C_A C_{E_0}}{M} = k' C_A$$

در غلظت‌های کم از سوسنرا واکنش آنتروپی مثل یک واکنش

درجه یک رفتار می‌کند

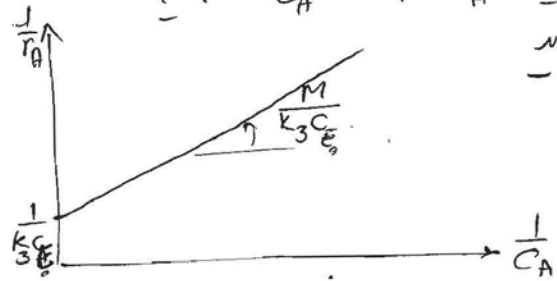
۴- واکنش سرعت واکنش‌های آنتروپی برابر است با  $\frac{k_3 C_{E_0}}{M}$



۵- اگر واکنش آنتروپی  $\frac{1}{-r_A}$  را رسم کنیم

خط راستی به دست می‌آید

$$\frac{1}{-r_A} = \frac{M + C_A}{k_3 C_A C_{E_0}} = \frac{1}{k_3 C_{E_0}} + \frac{M}{k_3 C_A C_{E_0}}$$



واکنش‌ها با حجم متغیر :  
 بررسی واکنش‌ها با تغییر فاز، در فشار ثابت و حجم متغیر :

$$r_A = \frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt}, \quad \frac{N_A}{V} = C_A$$

$$r_A = \frac{1}{V} \frac{d(C_A \cdot V)}{dt}$$

$$\Rightarrow r_A = \frac{1}{V} \left[ V \frac{dC_A}{dt} + C_A \frac{dV}{dt} \right] \Rightarrow r_A = \frac{dC_A}{dt} + \frac{C_A}{V} \frac{dV}{dt}$$

در لحظه  $t=0 \rightarrow V|_{x=0} = V_0$

در حالت پایدار  $t=\infty \rightarrow V|_{x=1} = V_\infty$

در حالت پایدار  $t=\infty$  در هر نقطه از سیستم  $r_A$  یکسان است و در لحظه  $t=0$  در هر نقطه از سیستم  $r_A$  یکسان است

$$V = a x_A + b$$

$$\rightarrow b = V_0$$

$$a = V_\infty - V_0$$

$$\Rightarrow V = V_0 \left[ 1 + \frac{V_\infty - V_0}{V_0} x_A \right]$$

$$\Rightarrow V = V_0 (1 + \epsilon_A x_A)$$

$\epsilon_A > 0$  : هم‌سخت‌نویسی  
 $\epsilon_A = 0$  : هم‌بسیارنویسی  
 $\epsilon_A < 0$  : هم‌بسیارنویسی  
 هم‌بسیارنویسی : هم‌بسیارنویسی  
 هم‌بسیارنویسی : هم‌بسیارنویسی  
 هم‌بسیارنویسی : هم‌بسیارنویسی

در لحظه  $t=0$  در هر نقطه از سیستم  $r_A$  یکسان است

$$\epsilon = \frac{V|_{x_A=1} - V|_{x_A=0}}{V|_{x_A=0}}$$

در آنجا که  $x_A=0$ ،  $x_B=1$ ،  $x_C=0$ ،  $x_D=0$ ،  $x_E=0$

$$\epsilon_A = \frac{N|_{x_A=1} - N|_{x_A=0}}{N|_{x_A=0}}$$

مثال: واکنش  $A + 2B \rightarrow C$  با  $A = 20 \text{ mol}$ ،  $B = 50 \text{ mol}$ ،  $C = 10 \text{ mol}$  و  $I$  در آنجا که  $x_A=0$

تبدیل 50٪ از A صورت می‌گیرد.  $\epsilon_A$  برابر است با:

|           |    |      |   |    |  |    |
|-----------|----|------|---|----|--|----|
|           | A  | + 2B | → | C  |  | I  |
|           | 20 |      |   | 10 |  | 20 |
| تبدیل 50٪ | 10 |      |   | 30 |  | 20 |
| 100٪      | 0  |      |   | 10 |  | 30 |

این برای  $\epsilon_A$  (معین است) به دست می‌آید. کاره نارنگی در  $x_A$  برابر 100٪ بررسی می‌کنیم.

$$\epsilon_A = \frac{(10+30+20) - (20+50+10+20)}{(20+50+10+20)} = \frac{60-100}{100} = -0.4$$

\*  $\epsilon_A$  تابع:

- 1- ضرایب استوکیومتری
- 2- جزو مواد در ابتدای واکنش (برایب در عدد ضرایب) است
- و به در عدد تبدیل بستگی ندارد.

$$\epsilon_A = \frac{\Delta n}{\alpha} \times \gamma_A$$

$$\epsilon_A = \frac{1-2-1}{1} \times \frac{20}{100} = -0.4$$

راه حل دوم:

$$V = V_0 (1 + \epsilon_A x_A) \rightarrow V = V_0 + V_0 \epsilon_A x_A \rightarrow V - V_0 = V_0 \epsilon_A x_A$$

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \epsilon_A x_A$$

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \epsilon_A \cdot x_A \times 100$$

مثال:  $N_A = N_{A_0} (1 - x_A)$

$$C_A = C_{A_0} \left( \frac{1 - x_A}{1 + \epsilon_A x_A} \right)$$

نارنگی

اگر واکنش در فاز مایع باشد  $\epsilon_A = 0$

$$C_A = C_{A_0} (1 - x_A)$$

جلسه پنجم

از اینها داریم و اینها هم داریم:  $v = v_0 \frac{C_A}{C_A + K_A}$

A → ...

$$r_A = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} \rightarrow -r_A = \frac{-1}{V_0(1 + \epsilon_A x_A)} \left( -N_{A_0} \frac{dx_A}{dt} \right)$$

$$N_A = N_{A_0}(1 - x_A) \rightarrow dN_A = N_{A_0}(-dx_A)$$

$$\Rightarrow -r_A = \frac{C_{A_0}}{1 + \epsilon_A x_A} \cdot \frac{dx_A}{dt}$$

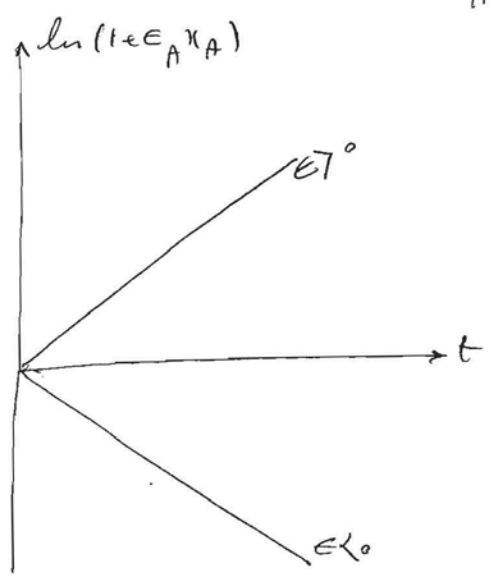
پایه در این:

$$-r_A = +k = \frac{C_{A_0}}{1 + \epsilon_A x_A} \cdot \frac{dx_A}{dt}$$

$$\Rightarrow C_{A_0} \frac{dx_A}{1 + \epsilon_A x_A} = k dt \rightarrow \int_0^{x_A} C_{A_0} \frac{dx_A}{1 + \epsilon_A x_A} = \int_0^t k dt$$

$$\Rightarrow \frac{C_{A_0}}{\epsilon_A} \ln(1 + \epsilon_A x_A) = kt$$

$$v = v_0(1 + \epsilon_A x_A) \rightarrow \frac{C_{A_0}}{\epsilon_A} \ln \frac{v}{v_0} = kt$$



$$\ln(1 + \epsilon_A x_A) = \frac{k \epsilon_A}{C_{A_0}} t$$

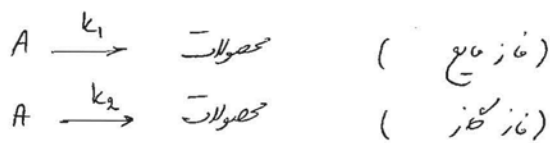
نسبت

$$-r_A = \frac{C_{A_0}}{1 + \epsilon_A x_A} \frac{dx_A}{dt} = k C_A = k C_{A_0} \left( \frac{1 - x_A}{1 + \epsilon_A x_A} \right) \quad \text{رابطه معادله}$$

$$\Rightarrow \frac{dx_A}{1 - x_A} = k dt \quad \Rightarrow \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{1 - x_A} = \int_0^t k dt$$

$$\Rightarrow -\ln(1 - x_A) = kt$$

برای رابطه معادله فاز صاف و فاز خطی فرمول‌ها یکسان نیستند.



(\*)

$$\left. \begin{aligned} -\ln(1 - x_{A_1}) &= k_1 t \\ -\ln(1 - x_{A_2}) &= k_2 t \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{اگر } k_1 = k_2 \\ &\text{برای هر دو زمان } t \\ &\text{در فاز یکسان باشد} \end{aligned} \quad x_{A_1} = x_{A_2}$$

یعنی همانند است زمان  $t$  رسیدن

در فاز صاف و فاز خطی برابر است اما غلظت‌ها برابر نیستند زیرا:

$$\text{در فاز صاف: } C_A = C_{A_0} (1 - x_{A_1})$$

$$\text{در فاز خطی: } C_A = C_{A_0} \left( \frac{1 - x_{A_2}}{1 + \epsilon_A x_{A_2}} \right)$$

رابطه معادله

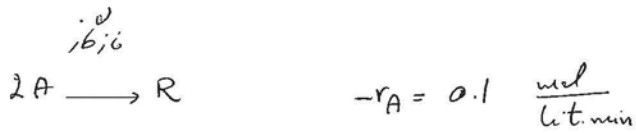
$$-r_A = \frac{C_{A_0}}{1 + \epsilon_A x_A} \frac{dx_A}{dt} = k C_A^2 = k C_{A_0}^2 \left( \frac{1 - x_A}{1 + \epsilon_A x_A} \right)^2$$

$$\Rightarrow \frac{(1 + \epsilon_A x_A)}{(1 - x_A)^2} dx_A = k C_{A_0} dt \quad \Rightarrow \int_0^{x_A} \frac{1 + \epsilon_A x_A}{(1 - x_A)^2} dx = \int_0^t k C_{A_0} dt$$

$$\Rightarrow \left( (1 + \epsilon_A) \frac{x_A}{1 - x_A} + \epsilon_A \ln(1 - x_A) \right) = k t C_{A_0}$$

$$\epsilon_A = 0 \rightarrow \frac{x_A}{1 - x_A} = k t C_{A_0} \quad \text{همان رابطه برای فاز صاف نیست}$$

سؤال: زون پان وکتی ؟



$P_{A_0} = 3.3 \text{ atm}$      $T = 800 \text{ K}$

دائرہ شعاعی :  $\frac{C_{A_0}}{\epsilon_A} \ln(1 + \epsilon_A x_A) = kt$

وکتی وقتہ بہ پان سرکہ کہ بہ 100/بیل بیل

$\epsilon_A = \frac{\Delta n}{a} y_{A_0} = \frac{1-2}{2} \times 1 = -\frac{1}{2}$

بیل :  $C_{A_0} = \frac{P_{A_0}}{RT} = \frac{3.3}{0.082 \times 800} = 0.05 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$

→  $\frac{0.05}{-0.5} \ln(1 - 0.5 \times 1) = 0.1t \rightarrow t = -\ln 0.5 = \ln 2$   
 $t = 0.7 \text{ min}$

بیل بیل :

$R = 8.314 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} = 8314 \frac{\text{J}}{\text{kmol} \cdot \text{K}}$

$R = 0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 82.06 \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{atm}}{\text{gr mol} \cdot \text{K}}$

$R = 1.987 \frac{\text{Btu}}{\text{lbmol} \cdot \text{R}} = 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

$R = 10.73 \frac{\text{Psia} \cdot \text{ft}^3}{\text{lbmol} \cdot \text{R}}$

سؤال: دائرہ شعاعی کارہ 2A → B دریک راکٹر ایسوسہ ریف، رات با وائر ہر ضلع شروع ہوو  
 حجم سسٹم درورت ۵ رتہ 10/کھڑی مایہ رات سہت وائر چیست ؟

$V = V_0 (1 + \epsilon_A x_A)$      $\epsilon_A = \frac{1-2}{2} \times 1 = -0.5$

$0.9 V_0 = V_0 (1 - 0.5 x_A) \rightarrow x_A = 0.2$

$-\ln(1 - x_A) = kt \Rightarrow -\ln 0.8 = k(5) \rightarrow k = \frac{\ln 10 - \ln 8}{5}$

$k = \frac{2.3 - 3(0.7)}{5} = 0.04$

انواع راکتور :

Batch (بایوسه)

در این راکتور مواد اولیه را داخل راکتور می‌ریزم و زمان کافی می‌دهم تا واکنش انجام شود پس از تکمیل واکنش مواد را از راکتور خارج می‌کنیم.

۱- در راکتورهای بایوسه هزینه کارگر و هزینه عملیات زیاد است (به علت پر کردن، تعمیر کاری و تخلیه راکتور)

۲- برای انجام واکنش‌های نامتجانس از راکتورهای بایوسه استفاده می‌کنیم.

۳- اگر بخواهیم محصول کمی تولید کنیم ~ ~ ~

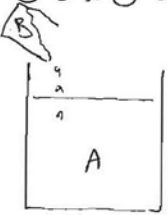
۴- اگر هدف تولید محصول کمتری باشد ~ ~ ~ (مثل داروها) مواد غذایی

۵- راکتورهای بایوسه انعطاف پذیری بالایی دارند.

۶- از راکتورهای بایوسه زیاد استفاده می‌کنیم که بخواهیم محصولات متنوعی تولید کنیم.

Semi Batch (نیم بایوسه)

یکی از مواد واکنش کننده را داخل راکتور می‌ریزم و ماده دوم را به آرامی اضافه می‌کنیم. ۱- از این راکتورها اغلب برای کنترل سرعت واکنش در واکنش‌های برگشتی استفاده می‌شود.



۲- برای تولید محصول مطلوب در واکنش‌های

چندگانه از این راکتور استفاده می‌کنیم.

۳- وقتی که بخواهیم محصول کمی تولید کنیم

continuous (سریع) : راکتورهای پیوسته به دو دسته تقسیم می‌شوند:
 

- لوله‌ای - پیستونی - قابل پلاگ (plug)
- همزن دار - مخلوط شونده (mixed)

از راکتورهای پیوسته برای تولید محصول به مقدار ضعیف زیاد استفاده می‌شود.  
 راکتور mixed متغیری است با یک همزن  
 فرغ همیشه بر این است که به علت وجود همزن غلظت تمام  
 مواد در داخل مخزن یکسان است. همچنین فرغ هم بود  
 غلظت هر ماده داخل مخزن با غلظت همان ماده در ورودی  
 برابر است بنابراین اختلاط در راکتور mixed ایده آل فرغ می‌شود.

در راکتور plug فرغ می‌شود تمام ذرات  
 در هر نقطه با سرعت مساوی حرکت می‌کنند  
 هم صیغ ذراتی از زلف مجاور خود نه عقب می‌مانند  
 نه جلو می‌روند پس در راکتور لوله‌ای هیچگونه اختلاط در جهت شعاع وجود ندارد.

✓ ۱- اگر در لوله انجام یک واکنش و یک واکنش با یک راکتورهای mixed استفاده  
 می‌شود زیرا در راکتور mixed خوراک تازه که و یک واکنش کهتری دارد با محصول که  
 و یک واکنش بالایی دارد مخلوط شده و و یک واکنش کهتری می‌شود ضمناً وجود همزن به این  
 اختلاط کمک می‌کند. در صورتیکه در راکتور plug امکان اختلاط وجود ندارد.  
 (مثل واکنش‌های پلیمریزاسیون)

✓ ۲- اگر در لوله انجام واکنش سریعی زیادی تولید شود بهتر است این واکنش‌ها در راکتور  
 mixed صورت گیرد زیرا در راکتور mixed کوهی حاصل از واکنش در اثر اختلاط محصول  
 با خوراک تازه که در آن سری دارد از سیستم خارج می‌شود اما در راکتور plug امکان  
 اختلاط خوراک تازه با محصول با رقی با بالا وجود ندارد.

۳- برای انجام تمام واکنش‌های  $A \rightarrow B$  و برای رسیدن به یک مقدار مشخص حجم واکنش و  $plug$  در مقایسه با حجم واکنش  $mixed$  کمتر است لذا از واکنش  $plug$  استفاده می‌کنیم.

space time

زمان  $\tau$  مدت زمانی که طول می‌کشد تا محلی از مواد اولیه به اندازه حجم واکنش تبدیل شود.  
 برای محاسبه زمان  $\tau$  از مدت حجمی در ورودی واکنش استفاده می‌کنیم.

$$\tau = \frac{V}{v_0} \quad [ = ] \quad \text{time}$$

$\leftarrow$  حجم واکنش  
 $\leftarrow$  مدت حجمی در ورودی واکنش

space velocity

سرعت  $S$  برآیند نشان می‌دهد در واحد زمان چند برابر حجم واکنش از مواد اولیه از بین می‌روند.  
 سرعت  $S$  برآیند عکس زمان  $\tau$  می‌باشد.

$$S = \frac{1}{\tau} \quad [ = ] \quad \text{time}^{-1}$$

به عنوان مثال اگر  $S = 4 \text{ hr}^{-1}$  باشد نشان می‌دهد در واحد زمان یعنی ۱ ساعت ۴ برابر حجم واکنش از مواد اولیه از بین می‌روند.

Residence Time

زمان اقامت: زمان اقامت مدت زمانی است که یک ذره به طور متوسط در داخل واکنش می‌ماند.  
 برای محاسبه زمان اقامت از مدت حجمی مواد در خروجی واکنش استفاده می‌کنیم.

$$\bar{t} = \frac{V}{v_p} = \frac{V}{v_0(1 + \epsilon_A x_A)} = \frac{\tau}{1 + \epsilon_A x_A}$$

$\leftarrow$  مدت حجمی در خروجی  
 $\leftarrow$  مدت حجمی در ورودی

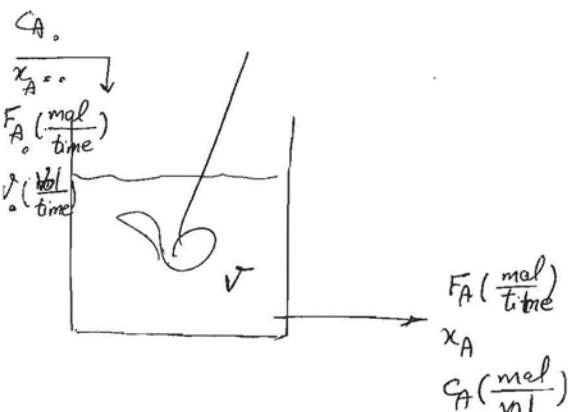
برای تمام واکنش‌های فاز مایع  $\epsilon = 0$  است و زمان  $\tau$  برآیند زمان اقامت برابر می‌باشد.

$\tau$  بررسی واکنش  $mixed$ :

واکنش‌های  $mixed$  و  $plug$  با رعایت  $SS$  بررسی می‌کنیم.  
 قانون بقای جرم را برای ماده  $A$  که در واکنش از بین می‌رود می‌نویسیم:

$$F_{A_0} - F_A + 0 - (-r_A) \cdot V = 0$$

$\leftarrow$  mol/time  
 $\leftarrow$  mol/vol.time  
 $\leftarrow$  mol/time



$$\Rightarrow F_{A_0} - F_{A_0}(1-x_A) = (-r_A) V$$

$$\Rightarrow \left( \frac{V}{F_{A_0}} = \frac{x_A}{(-r_A)} \right) \text{ هم برابر بازگازیم مع}$$

$$\Rightarrow \frac{\frac{C_{A_0} V}{F_{A_0}}}{\frac{\text{mol}}{\text{vol}} \cdot \frac{\text{vol}}{\text{time}}} = \frac{C_{A_0} x_A}{(-r_A)}$$

دولت زمان طولی  
و زمان سرت  
گازها

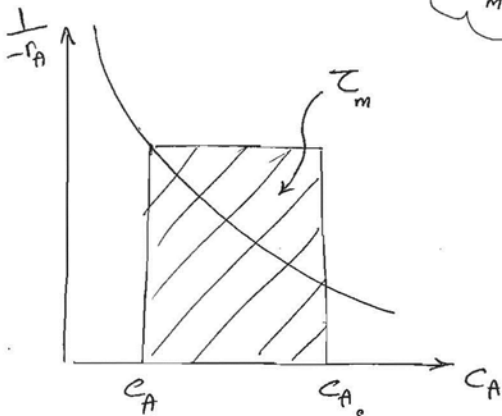
$$\Rightarrow \tau_m = \frac{C_{A_0} \cdot x_A}{-r_A} \text{ هم بازگازیم مع}$$

$$\tau_m = \frac{C_{A_0} V}{F_{A_0}}$$

باز مع :  $C_A = C_{A_0}(1-x_A) \Rightarrow C_{A_0} x_A = C_{A_0} - C_A$

$$\Rightarrow \tau_m = \frac{C_{A_0} - C_A}{(-r_A)}$$

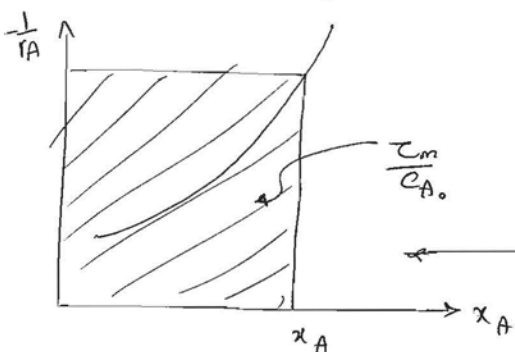
رابطه mixed-باز مع :



در ابتدای واکنش که غلظت A زیاد است پس سرعت زیاد است  $\frac{1}{r_A}$  کم است  
 هر چه غلظت کم شود  $\frac{1}{r_A}$  زیاد می شود  
 بر حسب  $C_A$  در اغلب واکنش های رده + تدریجی است  
 این مساحت هم بیشتر به هم رانند نزدیکتر است و معروف به  
 صدمه نسبت

در واکنش های منفرد حرف صادق کردن حجم رانند است

در ... .. چندان حرف بکنیم چون انواع محصولات در سبک به حصول مطلوب بیشتر



در ابتدای واکنش  $x_A$  کم است  $r_A$  زیاد است  $\frac{1}{r_A}$  کم است

بسیار برای بازگاز

انریک وانر در اول در یک راکتور mixed در بازه های استیپ لند :

فازبایع :  $\tau_m = \frac{C_{A_0} - C_A}{k C_A}$

$\Rightarrow k C_A \tau_m = C_{A_0} - C_A \Rightarrow \frac{C_{A_0}}{C_A} = 1 + k \tau_m$

$1 + k \tau = \frac{\text{غلظت ورودی به حوراکتور mixed}}{\text{غلظت خروجی از راکتور}}$

$\tau_m = \frac{C_{A_0} x_A}{-r_A} = \frac{C_{A_0} x_A}{k C_A} = \frac{C_{A_0} x_A}{k C_{A_0} (1 - x_A)} \Rightarrow$

$\frac{x_A}{1 - x_A} = k \tau_m$

فازبایع

$\Rightarrow x_A = \frac{k \tau_m}{1 + k \tau_m}$

فازبایع:

$\tau_m = \frac{C_{A_0} x_A}{k C_A} = \frac{C_{A_0} x_A}{k C_{A_0} \frac{1 - x_A}{1 + \epsilon_A x_A}} \Rightarrow$

$k \tau_m = \frac{x_A}{1 - x_A} (1 + \epsilon_A x_A)$

انریک در صفر در راکتور mixed :

فازبایع :  $\tau_m = \frac{C_{A_0} x_A}{-r_A} = \frac{C_{A_0} x_A}{k}$

$\Rightarrow C_{A_0} x_A = k \tau_m$

$\Rightarrow C_{A_0} - C_A = k \tau_m$

فازبایع :  $C_{A_0} x_A = k \tau_m$

فازبایع A با سرعت 100 lit/min به یک راکتور mixed به حجم 100 lit و در هر ثانیه در راکتور وانر

A  $\rightarrow$  3R! با سرعت 100 lit/min  $-r_A = 0.5 C_A$  و این راکتور چه قدر است ؟

$\tau = \frac{V_m}{V_0} = \frac{100}{100} = 1 \text{ min}$

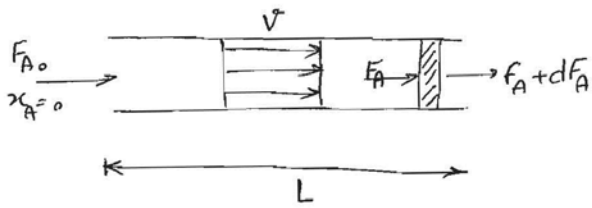
A  $\rightarrow$  3R  $\epsilon_A = \frac{\Delta n}{\alpha} \cdot y_{A_0} = \frac{3-1}{1} \times 1 = 2$

انریک در اول راکتور :  $k \tau = \frac{x_A}{1 - x_A} (1 + \epsilon_A x_A) \rightarrow 0.5 \times 1 = \frac{x_A}{1 - x_A} (1 + 2x_A) \rightarrow x_A = \frac{1}{4}$

$\bar{t} = \frac{\tau}{1 + \epsilon_A x_A} = \frac{1}{1 + 2 \times \frac{1}{4}} = \frac{2}{3} = 0.67 \text{ min}$

④ واکنش‌های Plug (لوله‌ای) :

در واکنش‌های Plug، ذرات سیال با سرعت متفاوت در داخل لوله حرکت می‌کنند بنابراین می‌توانیم آن‌ها را به صورت لوله‌ای در نظر بگیریم.



زمان بزرگ‌ترین واکنش :  $\tau_P = \frac{L}{v}$  (طول واکنش / سرعت)

$$F_A - (F_A + dF_A) + (-r_A) dV = 0$$

$$\Rightarrow -dF_A = (-r_A) dV$$

برای :  $F_A = F_{A_0}(1 - x_A) = F_{A_0} - F_{A_0} x_A$

$$\Rightarrow dF_A = -F_{A_0} dx_A = (-r_A) dV \rightarrow \frac{dV}{F_{A_0}} = \frac{dx_A}{-r_A}$$

برای واکنش‌های Plug جریان :  $\frac{V_P}{F_{A_0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A}$

$$\Rightarrow \frac{C_{A_0} V_P}{F_{A_0}} = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A}$$

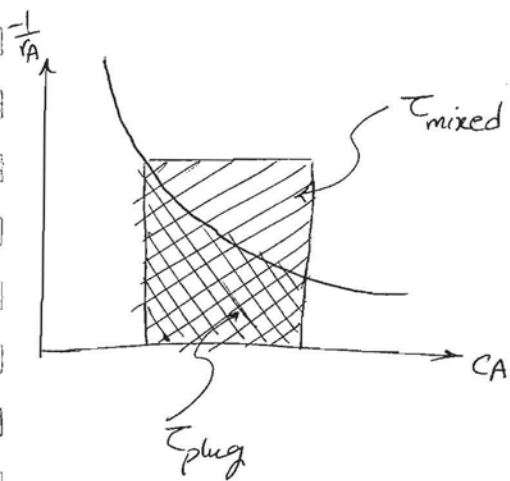
هم‌بندی تابع برای گاز :  $\tau_P = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A}$

ارتباط بین واکنش و تابع برای مایع :  $C_A = C_{A_0}(1 - x_A)$   
 $dC_A = -C_{A_0} dx_A$

برای مایع :  $\tau_P = - \int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-r_A}$

اگر واکنش دانه‌سبب باشد، می‌توانیم  $\frac{1}{r_A}$  بر حسب  $C_A$  معین‌تری است.

$$\tau_m = \frac{C_{A_0} - C_A}{-r_A} = (C_{A_0} - C_A) \left( \frac{1}{-r_A} \right)$$



$$\tau_p < \tau_{mixed} \rightarrow v_{plug} < v_{mixed}$$

برای انجام دادن به دست  
 حجم التور plug مورد نیاز حجم التور mixed مورد نیاز کمتر است.

در این حالت به طور در التور plug:

مابوع:  $\tau_p = - \int_{C_A}^{C_{A_0}} \frac{dC_A}{k}$

$$\Rightarrow k \tau_p = C_{A_0} - C_A \Rightarrow \begin{cases} C_A = C_{A_0} - k \tau_p \\ C_{A_0} x_A = k \tau_p \end{cases}$$

مابوع:  $\tau_p = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k}$   $\Rightarrow k \tau_p = C_{A_0} x_A$

در این حالت به طور در التور plug:

مابوع:  $\tau_p = - \int_{C_A}^{C_{A_0}} \frac{dC_A}{k C_A}$

$$\Rightarrow \tau_p = - \frac{1}{k} \ln \frac{C_A}{C_{A_0}} \Rightarrow - \ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = k \tau_p$$

$$- \ln(1 - x_A) = k \tau_p$$

مابوع:  $\tau_p = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k C_A} \Rightarrow k \tau_p = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx}{C_{A_0} \left( \frac{1-x_A}{1+\epsilon_A x_A} \right)}$

$$\Rightarrow k \tau_p = \int_0^{x_A} \left( \frac{1}{1-x_A} + \frac{\epsilon_A x_A}{1-x_A} \right) dx_A \Rightarrow k \tau_p = - (1+\epsilon_A) \ln(1-x_A) - \epsilon_A x_A$$

در صورت داشتن دو راکتور : plug

فاز صغ :  $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = k\tau_P$

$\frac{x_A}{1-x_A} = k\tau_P \cdot C_{A_0}$

فاز كب :  $2\epsilon_A(1-\epsilon_A) \ln(1-x_A) + \epsilon_A x_A + (1+\epsilon_A)^2 \frac{x_A}{1-x_A} = k\tau_P C_{A_0}$

: Batch راکتور

فاز صغ :  $C_A = C_{A_0} - kt$  ,  $C_{A_0} x_A = kt$

فاز كب :  $\frac{C_{A_0}}{\epsilon_A} \ln(1+x_A \epsilon_A) = kt$

فاز صغ :  $-\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = kt$  ,  $-\ln(1-x_A) = kt$

فاز كب :  $-\ln(1-x_A) = kt$

فاز صغ :  $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = kt$  ,  $\frac{x_A}{1-x_A} = kt C_{A_0}$

فاز كب :  $(1+\epsilon_A) \frac{x_A}{1-x_A} + \epsilon_A \ln(1-x_A) = kt$

: plug راکتور

فاز صغ :  $C_A = C_{A_0} - k\tau_P$  ,  $C_{A_0} x_A = k\tau_P$

فاز كب :  $\frac{C_{A_0} x_A}{C_{A_0} - C_A} = k\tau_P$

فاز صغ :  $-\ln(1-x_A) = k\tau_P$  ,  $-\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = k\tau_P$

فاز كب :  $-(1+\epsilon_A) \ln(1-x_A) - \epsilon_A x_A = k\tau_P$

دانشگاه تهران

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{مع: } \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = k\tau_P, \quad \frac{x_A}{1-x_A} = k\tau_P C_{A_0} \\ \text{باز: } 2\varepsilon_A(1-\varepsilon_A)\ln(1-x_A) + \varepsilon_A x_A + (1+\varepsilon_A)^2 \frac{x_A}{1-x_A} = k\tau_P C_{A_0} \end{array} \right.$$

انتور mixed :

دانشگاه تهران

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{مع: } \varepsilon_A = C_{A_0} - k\tau_m, \quad C_{A_0} x_A = k\tau_m \\ \text{باز: } C_{A_0} x_A = k\tau_m \end{array} \right.$$

دانشگاه تهران

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{مع: } k\tau_m = \frac{x_A}{1-x_A}, \quad \frac{C_{A_0}}{C_A} = 1 + k\tau_m \\ \text{باز: } k\tau_m = \frac{x_A}{1-x_A} (1 + \varepsilon_A x_A) \end{array} \right.$$

دانشگاه تهران

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{مع: } k\tau_m = \frac{x_A}{C_{A_0}(1-x_A)^2} \\ \text{باز: } k\tau_m = \frac{x_A}{C_{A_0}(1-x_A)^2} (1 + \varepsilon_A x_A) \end{array} \right.$$

\* در دانشگاه تهران، انواع مختلف راکتور در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این دانشگاه در فاز جامع صورت گیرد.

\* برای راکتورهای Batch و Plug مقادیر عملیاتی  
 برای دانشگاه تهران که در فاز جامع صورت می‌گیرد، باید به هم مرتبط باشند. باید به هم مرتبط باشند. باید به هم مرتبط باشند.

سؤال: واکنش در نوع product  $A \rightarrow R$  در فاز مایع در یک راکتور mixed با سرعت تبدیل 40٪ سرعت ماکزیمم

حجم این راکتور باید چند برابر شود تا سرعت تبدیل به دو برابر افزایش یابد؟

$$-r_A = kC_A^2$$

mixed راکتور :

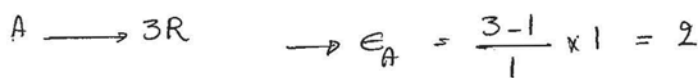
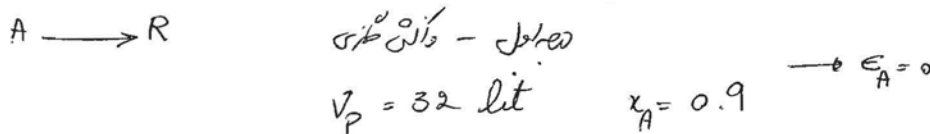
$$\tau_m = \frac{C_A \cdot X_A}{-r_A} = \frac{C_A \cdot X_A}{kC_A^2} = \frac{C_A \cdot X_A}{kC_A^2(1-X_A)^2} \Rightarrow k\tau_m \cdot C_A = \frac{X_A}{(1-X_A)^2}$$

$$\Rightarrow kC_A \frac{V_m}{V_0} = \frac{X_A}{(1-X_A)^2} \Rightarrow \frac{V_{m2}}{V_{m1}} = \frac{\frac{X_{A2}}{(1-X_{A2})^2}}{\frac{X_{A1}}{(1-X_{A1})^2}} = \frac{\frac{0.8}{0.2 \times 0.2}}{\frac{0.4}{0.6 \times 0.6}} = 18$$

سؤال: واکنش در اول کار در  $A \rightarrow R$  راکتور plug با حجم 32 lit درای سرعت تبدیل 90٪ ماکزیمم

اگر واکنش کار در  $A \rightarrow 3R$  با همان شرایط درای سرعت تبدیل برابر باشد درین صورت حجم راکتور plug

چقدر است؟ واکنش با A خالص شروع می شود.



$$\left\{ \begin{array}{l} k\tau_{P1} = -\ln(1-x_A) \\ k\tau_{P2} = -(1+\epsilon_A)\ln(1-x_A) - \epsilon_A x_A \end{array} \right. \Rightarrow \frac{V_{P2}}{V_{P1}} = \frac{-(1+2)\ln 0.1 - 0.9 \times 2}{-\ln 0.1}$$

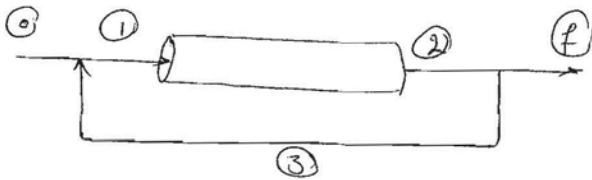
$$\tau_P = \frac{V_P}{V_0} \Rightarrow \frac{V_{P2}}{V_{P1}} = \frac{3 \ln 10 - 1.8}{\ln 10} = \frac{3(2.3) - 1.8}{2.3}$$

$$V_{P2} = 32 \left( \frac{5.1}{2.3} \right) = 71 \text{ lit}$$

⊗ راکتور دوره‌ای یا راکتور برگشتی یا Recycle :

راکتور Recycle در اصل یک راکتور plug است با این تفاوت که مقداری از جریان خروجی راکتور را به ابتدای راکتور برمی‌گردانیم.

طبق تعریف منظور از نسبت جریان برگشتی R عبارت است از نسبت جریانی که به ابتدای راکتور برگردانده می‌شود تقسیم بر جریان خروجی از کل سیستم.



$$R = \frac{\text{نرخ جریان برگشتی به ابتدای راکتور}}{\text{نرخ جریان خروجی از کل سیستم}} = \frac{V_3}{V_f} = \frac{F_{A_3}}{F_{A_f}}$$

$V_3 = 0 \rightarrow R = 0 \rightarrow \text{plug}$

$0 < R < \infty$

$V_f = 0 \rightarrow R = \infty \rightarrow \text{mixed}$

هدف از اجار جریان برگشتی ایجاد فشاری من، فشار راکتور mixed و plug است.

همه R بیشتر شود فشار راکتور برگشتی به راکتور mixed نزدیک می‌شود و اگر R کم شود به راکتور plug نزدیک می‌شود.

هدف دیگر جلوگیری از اتلاف مواد در اثر دفعه‌ها که حضور کاتالیزور دارند.

هدف سوم در نظر گرفتن حجم در واکنش‌هایی که منفی است واکنش‌ها را صرف غلظت بالای کاتالیزور می‌باشد.

$$\frac{V_R}{F_{A_0}} = (R+1) \int_{\frac{R}{R+1} x_{A_f}}^{x_{A_f}} \frac{dx_A}{-r_A}$$

در فاز جامع در زمان  $t$  : 
$$\frac{V}{F_{A_0}} = \frac{R+1}{k} \left[ x_{AF} - \frac{R}{R+1} x_{AF} \right]$$

$$\frac{C_{A_0} V}{F_{A_0}} = \frac{C_{A_0}}{k} \left[ (R+1) x_{AF} - R x_{AF} \right]$$

$$\Rightarrow \tau = \frac{C_{A_0}}{k} x_{AF} \quad \rightarrow \quad C_{A_0} x_{AF} = k \tau$$

\* برای واکنش‌های در فاز جامع و برای رسیدن به یک

در تبدیل معین حجم، واکنش mixed، plug، Batch، Recycle، هم برابر است.

واکنش در فاز جامع در واکنش برنسی :

$$\frac{k \tau}{R+1} = \ln \frac{C_{A_0} + R C_{AF}}{(R+1) C_{AF}}$$

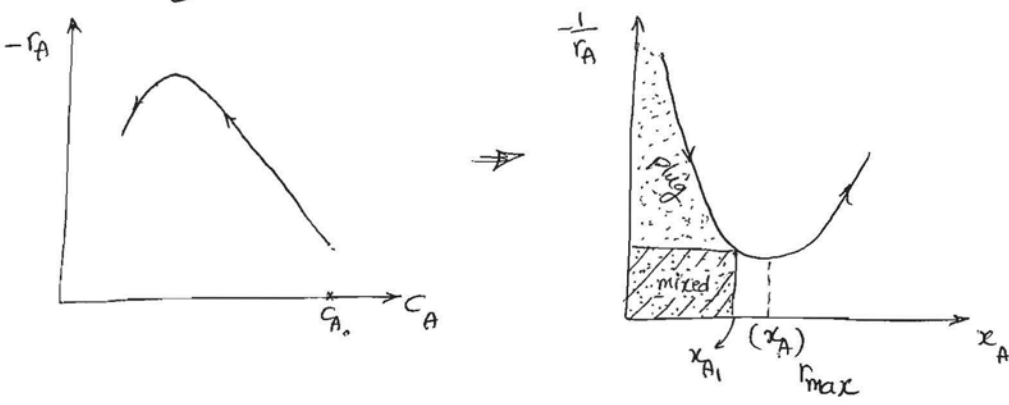
واکنش در دو فاز جامع در واکنش برنسی :

$$\frac{k \tau C_{A_0}}{R+1} = \frac{C_{A_0} (C_{A_0} - C_{AF})}{C_{AF} (C_{A_0} + R C_{AF})}$$

کاربرد واکنش‌های برنسی :

واکنش‌های برنسی اغلب برای حالتی به کار می‌روند که منحنی سرعت بر حسب غلظت دارای ماکزیمم باشد مثل واکنش‌های

اتوکاتالیزی

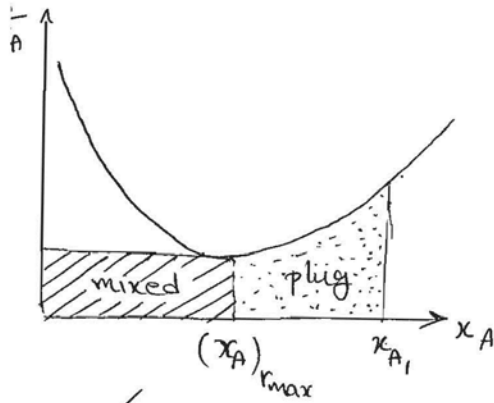


$$x_{A, \max} = 1 - \frac{C_0}{2C_{A_0}}$$

$$x_{A_1} < (x_A)_{\max} \rightarrow V_{\text{plug}} > V_{\text{mixed}}$$

اگر در واکنش اتوکاتالیزی هدف رسیدن به دینامیک کمتر از زمان تبدیل در نقطه ماکزیمم سرعت باشد همان طور که در شکل مشخص است هم واکنش mixed مورد نیاز کمتر از هم واکنش plug مورد نیاز بوده بنابراین واکنش mixed بهترین انتخاب است.

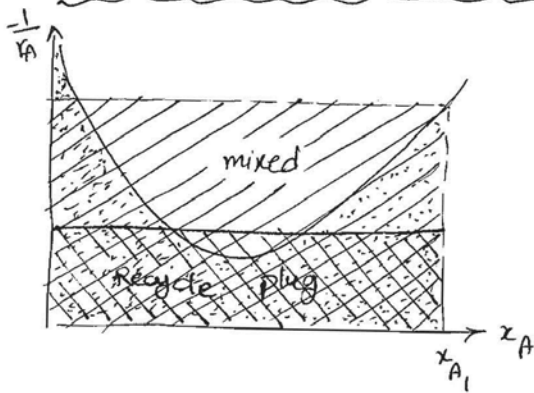
اما در مدل تبدیل ما به A نسبت از  $(x_A)_{rmax}$  به سمت چپ (انتخاب در این حالت انتخاب با راکتور mixed تا مدل



تبدیل  $(x_A)_{rmax}$  و در مثال آن یک راکتور plug از  $(x_A)_{rmax}$  تا مدل مورد نظر می باشد.

$$x_{A1} > (x_A)_{rmax} \rightarrow V_{plug} < V_{mixed}$$

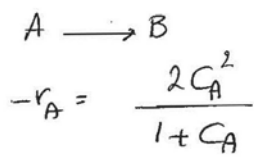
ضایع  $(x_A)_{rmax}$  باید و خواهیم از یک راکتور مخلوط استفاده کنیم تا راکتور برشته خواهد بود که برای این راکتور متوسط در تمام نقاط محاسبه می شود.



$$\frac{K C_{A0}}{R+1} = \ln \frac{C_{A0} + R C_{Af}}{R C_{Af}}$$

در یک حالت (توسط انرژی در راکتور برشته انجام شود):

⊗ برای راکتور mixed ایجاد کردن برشته صحیح است در مدل تبدیل فضای و محاسبات حکم ندارد.



$x_A = 0.8$

R مقدار زیاد تا حجم راکتور مخلوط شود.

انتخابی دانستن:  $C_A \gg 1 \rightarrow -r_A = 2C_A$

انتخابی دانستن:  $C_A \ll 1 \rightarrow -r_A = 2C_A^2 \rightarrow 1 < n < 2$

تبدیل تقسیم در حجم در دانسته های با رده مثبت هم راکتور plug از حجم راکتور mixed کمتر است. پس برای انتخاب راکتور plug باید  $R=0$  باشد.

انتخاب راکتور حجمی برای واکنش‌های منفرد :  
 جنبه مهم

A → product

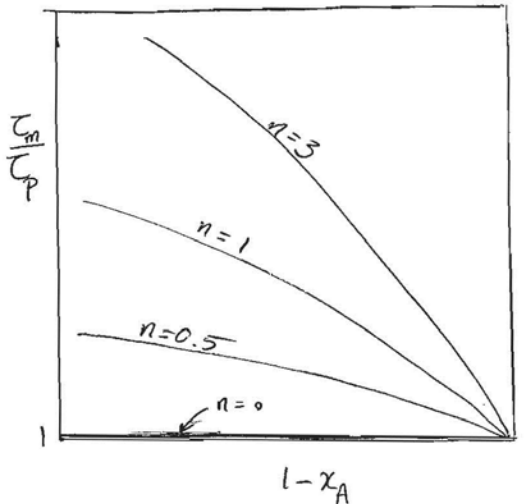
$$-r_A = kC_A^n$$

واکنش‌های یکنواخت، راکتور mixed و یکنواخت، راکتور plug (بخام) در حجمی مشخص بهترین کدام راکتور مناسب‌تر است.  
 واکنش‌های ناهم‌بند، راکتور mixed و یکنواخت، راکتور mixed و plug با بررسی می‌کنیم و نتایج را به واکنش‌های ناهم‌بند تقسیم می‌کنیم.

mixed: 
$$\tau_m = \frac{C_{A_0} x_A}{-r_A} = \frac{C_{A_0} x_A}{kC_{A_0}^n (1-x_A)^n} \Rightarrow k\tau_m C_{A_0}^{n-1} = \frac{x_A}{(1-x_A)^n}$$

plug: 
$$\tau_p = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A} = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{kC_{A_0}^n (1-x_A)^n} \Rightarrow k\tau_p C_{A_0}^{n-1} = \frac{(1-x_A)^{1-n} - 1}{n-1}$$

$$\frac{\tau_m}{\tau_p} = \frac{\left[ \frac{x_A}{(1-x_A)^n} \right]_{\text{mixed}}}{\left[ \frac{(1-x_A)^{1-n} - 1}{n-1} \right]_{\text{plug}}}, \quad n \neq 1$$



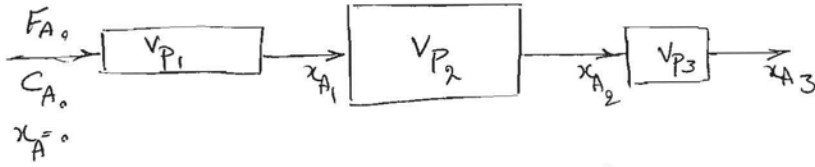
$$\frac{\tau_m}{\tau_p} = \frac{\left[ \frac{x_A}{(1-x_A)^n} \right]_{\text{mixed}}}{\left[ -\ln(1-x_A) \right]_{\text{plug}}}, \quad n = 1$$

• برای تمام واکنش‌های کلاس اولی که نسبت می‌باشد برای رسیدن به حوردهای مشخصی حجم راکتور mixed حوردهای کمتر از حجم راکتور plug حوردهای بیشتر است.

- برای یک واکنش ناهم‌بند برای رسیدن به حوردهای مشخصی حجم راکتور mixed و plug حوردهای برابر است.
- برای یک واکنش ناهم‌بند حوردهای مشخصی حوردهای مشخصی بیشتر باید اصلاح بین حجم راکتور mixed و plug حوردهای بیشتر است اگر چه ضریب آن نسبت  $\frac{\tau_m}{\tau_p}$  تقریباً برابر بوده و حجم راکتور mixed و plug با هم برابر است.
- برای رسیدن به حوردهای مشخصی حوردهای کمتر از واکنش‌های ناهم‌بند اصلاح بین حجم راکتور mixed و plug بیشتر بوده و نسبت  $\frac{\tau_m}{\tau_p}$  بیشتر است.

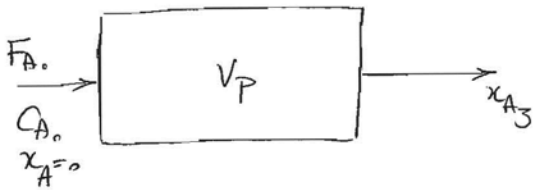
اتصال رانورهای مختلف به صورت سری :

• اتصال رانورهای Plug به صورت سری :



$$\frac{V_{P1}}{F_{A0}} = \int_0^{x_{A1}} \frac{dx_A}{-r_A}, \quad \frac{V_{P2}}{F_{A0}} = \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{-r_A}, \quad \frac{V_{P3}}{F_{A0}} = \int_{x_{A2}}^{x_{A3}} \frac{dx}{-r_A}$$

$$\frac{V_{P1} + V_{P2} + V_{P3}}{F_{A0}} = \int_0^{x_{A3}} \frac{dx}{-r_A}$$

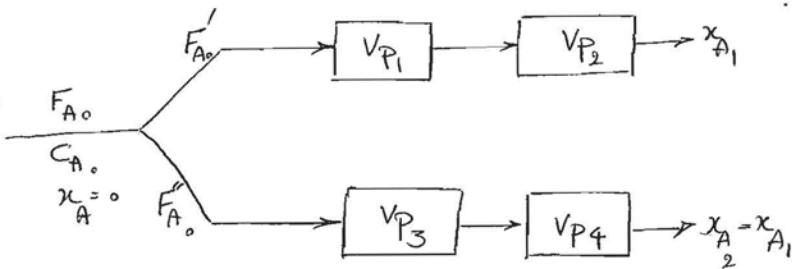


$$\frac{V_P}{F_{A0}} = \int_0^{x_{A3}} \frac{dx}{-r_A}$$

از مقایسه این دو رابطه نتیجه می شود :  $V_P = V_{P1} + V_{P2} + V_{P3}$

بنابراین در اتصال رانورهای Plug به شکل سری حجم متوالی مساوی است با مجموع حجم رانورهای و در اتصال رانورهای Plug به صورت سری ترتیب رانورها صحیح تأثیری در دسترس نماند.

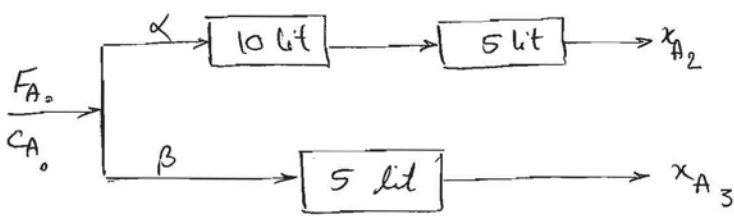
• اتصال رانورهای Plug به صورت موازی :



نکته : در اتصال تمام رانورها به صورت موازی باید تبدیل به دو رانور موازی تمام ظرفیت مساوی باشد.

$$\begin{aligned} \text{برای جریان اول:} \quad \frac{V_{P1} + V_{P2}}{F'_{A0}} &= \int_0^{x_{A1}} \frac{dx}{-r_A} \\ \text{برای جریان دوم:} \quad \frac{V_{P3} + V_{P4}}{F''_{A0}} &= \int_0^{x_{A1}} \frac{dx}{-r_A} \end{aligned} \Rightarrow \frac{V_{P1} + V_{P2}}{V_{P3} + V_{P4}} = \frac{F'_{A0}}{F''_{A0}}$$

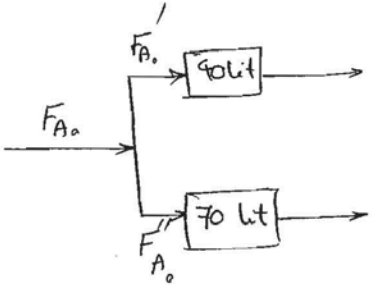
در اتصال موازی رانور Plug ضرایب باید به نسبت حجم رانورها تقسیم کنیم.



مثال:  
در سطح طبقه  $x_{A_2} = x_{A_3}$  است (ا)  
ما ضمیمه می دانیم که  $x_{A_2}$  برابر است  
با  $x_{A_3}$  برابر است.

$$\frac{(F_{A_0})_d}{(F_{A_0})_\beta} = \frac{10+5}{5} = 3 \Rightarrow (F_{A_0})_d = 3(F_{A_0})_\beta$$

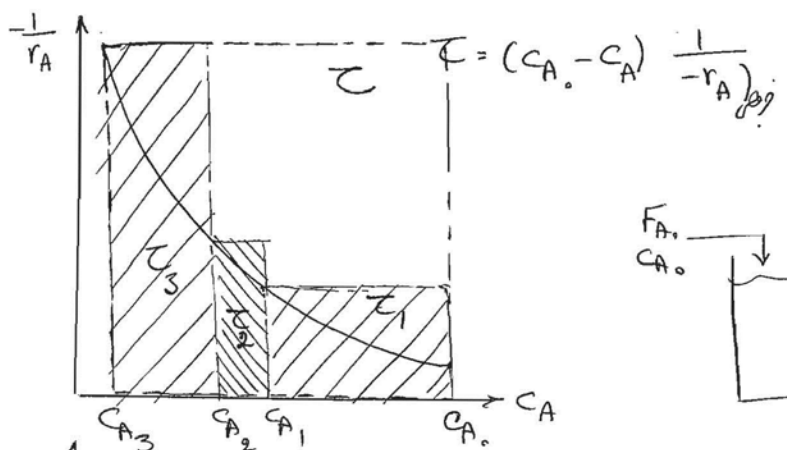
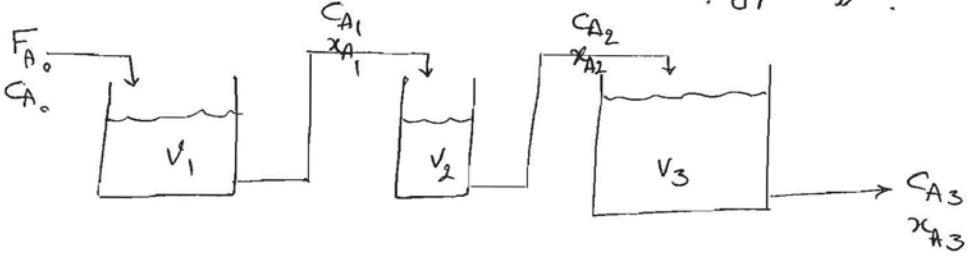
$$(F_{A_0})_d + (F_{A_0})_\beta = F_{A_0} \Rightarrow 4(F_{A_0})_\beta = F_{A_0}$$



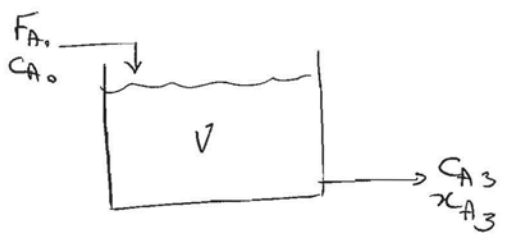
$$F_{A_0}' = \frac{40}{70+40} F_{A_0} \rightarrow F_{A_0}' = \frac{4}{11} F_{A_0}$$

$$F_{A_0}'' = \frac{70}{70+40} F_{A_0} \rightarrow F_{A_0}'' = \frac{7}{11} F_{A_0}$$

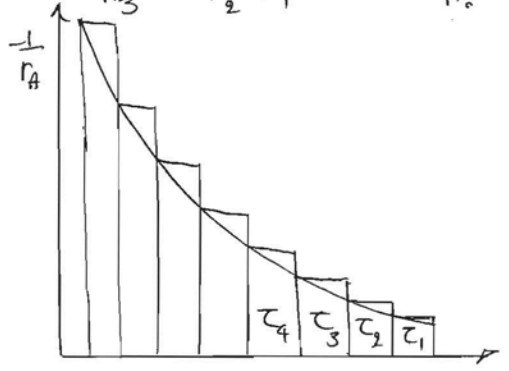
• اتصال راکتورها mixed به صورت سری:



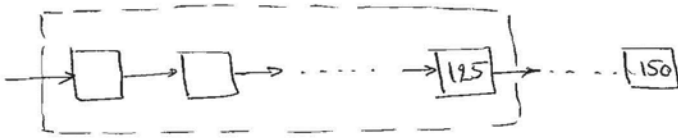
حال فرض می کنیم به جای این سه راکتور یک راکتور استقامت کنیم.



$$\tau > \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$$

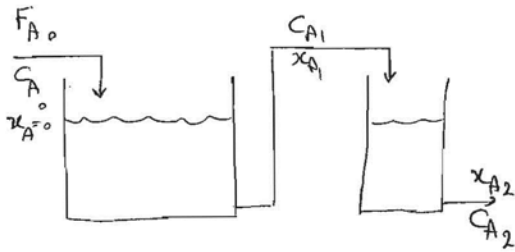


فرض می کنیم تعداد راکتورها mixed است هم چنان برابر است  
در صورت عملکرد راکتورها به یک راکتور plug خواهد بود که می  
توانیم آن را مشخص است که:  
 $\tau_p \approx \tau_{m1} + \tau_{m2} + \dots$



$$k\tau_p = -\ln(1-x_A)$$

$$-k(N\tau) = \ln(1-x_A)$$



زنجیرهٔ تانک‌ها را می‌توان mixed نسبت سرهم نامید :  
 هدف اینست که  $V_1$  و  $V_2$  را طوری حساب کنیم که مجموع  
 حجم دو تانک به حداقل برسد

$$\tau_1 = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{-r_A}$$

$$\tau_2 = \frac{C_{A1} - C_{A2}}{-r_A}$$

$$\frac{\partial(\tau_1 + \tau_2)}{\partial C_{A1}} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{\partial(\tau_1 + \tau_2)}{\partial x_{A1}} = 0 \quad \rightarrow \quad \text{حداقل حجم بدست می‌آید}$$

حرف می‌زنیم و آنرا در معادله می‌گذاریم :

$$\tau_1 = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{-r_A} = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{kC_{A1}} \quad (1)$$

$$\tau_2 = \frac{C_{A1} - C_{A2}}{-r_A} = \frac{C_{A1} - C_{A2}}{kC_{A2}} \quad (2)$$

$$\rightarrow \tau_1 + \tau_2 = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{kC_{A1}} + \frac{C_{A1} - C_{A2}}{kC_{A2}}$$

$$\rightarrow \frac{\partial(\tau_1 + \tau_2)}{\partial C_{A1}} = \frac{-kC_{A1} - k(C_{A0} - C_{A1})}{k^2 C_{A1}^2} + \frac{1}{kC_{A2}} = 0 \quad \Rightarrow \quad C_{A1} = \sqrt{C_{A0} C_{A2}} \quad (3)$$

آنرا می‌توانیم در معادله برنست می‌نویسیم در دو تانک mixed نسبت سرهم صورت بگیرد مجموع حجم دو تانک زمانی حداقل  
 است که غلظت بیانی متوسط حدی غلظت حاسی ورودی و خروجی از سیستم باشد :  $C_{A1} = \sqrt{C_{A0} C_{A2}}$

$$C_{A0}(1-x_{A1}) = \sqrt{C_{A0} C_{A2}(1-x_{A2})} \quad \Rightarrow \quad 1-x_{A1} = \sqrt{1-x_{A2}}$$

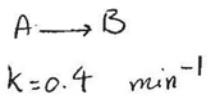
رابطه ③ را در رابطه ① و ② قرار می دهیم و به جای  $\tau$  می نویسیم  $\frac{V}{V_0}$  انفاذ می دهیم:

$$V_1 = V_2 = \frac{V_0}{k} \left( \sqrt{\frac{C_{A_0}}{C_{A_2}}} - 1 \right)$$

\* من می بینم که برای هر یک از واکنش‌ها در دو راکتور mixed نسبت سرهم انجام گیرد مجموع حجمها از آن بزرگتر است که حجم دو راکتور برابر باشند

واکنش  $A \rightarrow B + C$  را با سرعت  $kC_A$  در دو راکتور CSTR انجام می دهیم به طوری که کمترین درجه‌ی راکتور دوم  $0.8$  باشد. کمترین optimum درجه‌ی راکتور اول چقدر است؟

$$1 - x_{A_1} = \sqrt{1 - x_{A_2}} \Rightarrow 1 - x_{A_1} = \sqrt{1 - 0.8} = \sqrt{\frac{2}{10}} = \sqrt{\frac{1}{5}} = \frac{1}{\sqrt{5}} \Rightarrow x_{A_1} = 1 - \frac{1}{\sqrt{5}}$$

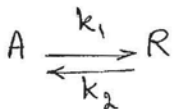


$x_{A_2} = 0.75$   
 $V_0 = 100 \frac{\text{lit}}{\text{min}}$

$V_{opt} = ?$

$$V_1 = V_2 = \frac{V_0}{k} \left[ \sqrt{\frac{C_{A_0}}{C_{A_2}}} - 1 \right]$$

$$= \frac{100}{0.4} \left( \sqrt{\frac{1}{1-0.75}} - 1 \right) = 250 \text{ lit}$$



$x_A = 0.4$

$-r_A = 2C_A - C_R$

$C_{A_0} = 1$

$C_{R_0} = 0$

$\tau_{opt} = ?$

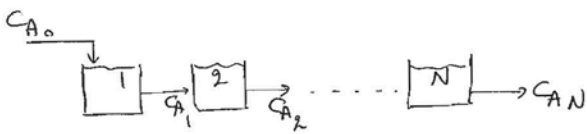
$$\tau_1 = \frac{C_{A_0} x_{A_1}}{-r_A} = \frac{C_{A_0} x_{A_1}}{2C_{A_0}(1-x_{A_1}) - (C_{R_0} + C_{A_0} x_{A_1})} = \frac{x_{A_1}}{2-3x_{A_1}}$$

$$\tau_2 = \frac{C_{A_0} (x_{A_2} - x_{A_1})}{2C_{A_0}(1-x_{A_2}) - C_{A_0} x_{A_2}} = \frac{0.4 - x_{A_1}}{0.8}$$

چون می دانیم  $\tau_1 = \tau_2$  می باشد  $\tau_1 = \tau_2 = 0.2 \leftarrow x_{A_1} = 0.24$

\* اگر واکنش در اول باشد و واکنش رفت و برگشتی باشد در راکتور باید بزرگتر باشد زمان می دهیم راکتورها را اول است  $\tau_1 = \tau_2$   $(V_1 = V_2)$  می باشد.

دانش دهید در رانتهای mixed نسبت سرم :



$$\frac{C_{A0}}{C_{A1}} = 1 + k\tau_1$$

$$\frac{C_{A1}}{C_{A2}} = 1 + k\tau_2$$

$$\frac{C_{A2}}{C_{A3}} = 1 + k\tau_3$$

⋮

$$\frac{C_{A_{N-1}}}{C_{AN}} = 1 + k\tau_N$$

از طرفین تمام این روابط را رسم ضرب کنیم خواهیم داشت :

$$\frac{C_{A0}}{C_{AN}} = (1 + k\tau_1)(1 + k\tau_2) \dots (1 + k\tau_N)$$

از این روابط می توانیم برای هر ماده در دسترس فرضی از رانتهای مختلف اشاره کرد.

در تمام رانتهای mixed سرم هم جمع باشد :  $\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_N = \tau$

$$\frac{C_{A0}}{C_{AN}} = (1 + k\tau)^N$$

$$\left(\frac{C_{A0}}{C_{AN}}\right)^{\frac{1}{N}} = 1 + k\tau \Rightarrow \tau = \frac{1}{k} \left[ \left(\frac{C_{A0}}{C_{AN}}\right)^{\frac{1}{N}} - 1 \right]$$

زمان پختن برای هر رانتهای

$$N\tau = \frac{N}{k} \left[ \left(\frac{C_{A0}}{C_{AN}}\right)^{\frac{1}{N}} - 1 \right]$$

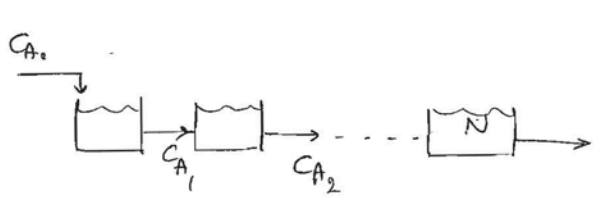
مثال : یک دانش دهید لعل فاز مایع در یک رانته mixed تا تبدیل 50 درصد می برد. اگر دو رانته دیگر مشابه با همان رانته با آن سری کنیم در غرضی رانته سوم برای خواهر بودیا :

برای دانش دهید لعل فاز مایع در رانته mixed :

$$k\tau = \frac{x_A}{1 - x_A} = \frac{0.5}{1 - 0.5} = 1$$

$$\frac{C_{A0}}{C_{A3}} = (1 + k\tau)^3 \Rightarrow \frac{1}{1 - x_{A3}} = (1 + 1)^3 = 8 \Rightarrow x_{A3} = 0.875$$

$$x_{A3} = 87.5\%$$



• بررسی واکنش در راکتورهای mixed مستقیم :

$$C_{A0} - C_{A1} = k\tau_1$$

$$C_{A1} - C_{A2} = k\tau_2$$

$$C_{A2} - C_{A3} = k\tau_3$$

⋮

$$C_{A_{N-1}} - C_{AN} = k\tau_N$$

اگر تمام روابط را جمع کنیم خواهیم داشت :

$$C_{A0} - C_{AN} = k(\tau_1 + \tau_2 + \dots + \tau_N)$$

$$C_{A0} \cdot X_{AN}$$

اگر تمام راکتورهای mixed سری هم به هم باشند  $\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_N = \tau$

$$C_{A0} - C_{AN} = Nk\tau$$

اتصال راکتورهای مختلف به صورت سری :

نکته مهم : در راکتورهای این طرح غلظت ماده واکنش دهنده در راکتور می تواند در راکتورهای mixed با هم غلظت ماده واکنش دهنده به صورت آنی می باشد .

برای بالا نگه داشتن غلظت ماده واکنش دهنده از روش های زیر استفاده می کنیم :

۱- استفاده از راکتور plug

۲- افزایش فشار در واکنش های فاز گاز

۳- خارج کردن غبرها از محیط واکنش در واکنش های فاز گاز زیرا خارج کردن غبرها از سیستم باعث می شود فرکانس واکنش دهنده و فرکانس واکنش افزایش یابد .

$$P_A = y_A \cdot P$$

۴- استفاده از خوردگی با غلظت ضعیف تر

در صورتی که استفاده از راکتور mixed، انجام واکنش در فشارهای پایین و شرایط فرود می آید سیستم می تواند برای پایین نگه داشتن غلظت موثر باشد .

برای واکنش  $-r_A = kC_A^2$  نحوه اتصال راکتورها به هم واکنش دهنده می تواند :

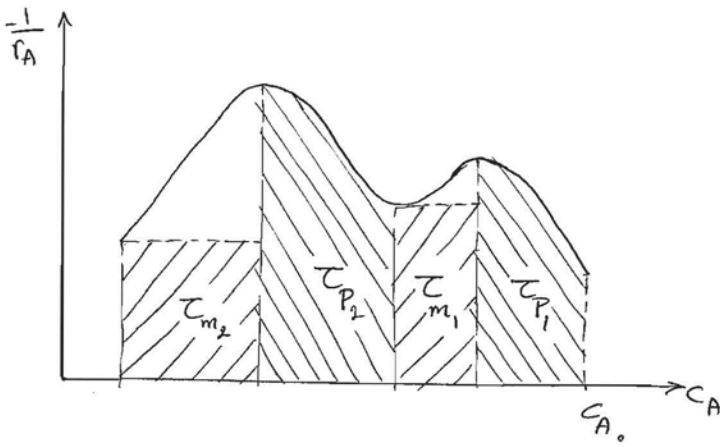
۱) حالت اول اگر  $n > 1$  باشد : اتصال راکتورهای plug را به صورت سری می بینیم . نظم در ترتیب راکتورهای نظام جمع می شود در صورتی که در راکتورهای mixed راز کوچک به بزرگ قرار می دهیم .

۲) حالت دوم اگر  $n < 1$  باشد : ترتیب راکتورها برعکس حالت قبل است یعنی راکتورهای mixed از بزرگ به کوچک و بعد راکتورهای plug با هم ترکیب می شوند .

۳) حالت سوم  $n = 0$  یا  $n = 1$  : نظم در ترتیب اتصال راکتورها هیچ تأثیری در راکتورهای خاص ندارد .

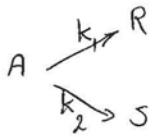
سؤال: چه نوع راکتور برای انجام این واکنش مناسبتر است؟

جواب: اولی plug flow mixed  
 دوم mixed flow plug



طراحی راکتور برای واکنش‌های مختلف:

بررسی واکنش موازی در راکتورهای مختلف:



حداواکنش در هر یک

Batch:  $-r_A = k_1 C_A$  ,  $r_R = k_1 C_A$   
 $-r_A = k_2 C_A$  ,  $r_S = k_2 C_A$

سرعت کلی واکنش A:  $-r_A = (k_1 + k_2) C_A$

$$-\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2) C_A \rightarrow \begin{cases} C_A = C_{A_0} e^{-(k_1 + k_2)t} \\ -\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = (k_1 + k_2)t \\ -\ln(1 - x_A) = (k_1 + k_2)t \end{cases}$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A = k_1 C_{A_0} e^{-(k_1 + k_2)t} \Rightarrow C_R = \frac{k_1 C_{A_0}}{k_1 + k_2} \left[ 1 - e^{-(k_1 + k_2)t} \right] + C_{R_0}$$

$$C_S = \frac{k_2 C_{A_0}}{k_1 + k_2} \left[ 1 - e^{-(k_1 + k_2)t} \right] + C_{S_0}$$

Plug:

خلیفه واکنش در منابع صورت گیرد برای راکتور plug تمام حالات راکتور Batch صورت است فقط کیفیت به جای  $t$  ،  $\tau_P$  قرار دهیم.

mixed:

$$\tau_m = \frac{C_{A_0} - C_A}{-r_A} = \frac{C_{A_0} - C_A}{\underbrace{(k_1 + k_2) C_A}_{k' C_A}} \Rightarrow \frac{C_A}{C_{A_0}} = \frac{1}{1 + \frac{(k_1 + k_2) \tau_m}{k'}}$$

$$\tau_m = \frac{C_R - C_{R_0}}{r_R} = \frac{C_R - C_{R_0}}{k_1 C_A} \Rightarrow C_R - C_{R_0} = k_1 C_A \tau_m$$

$$\Rightarrow C_R - C_{R_0} = k_1 \left[ \frac{C_{A_0}}{1 + (k_1 + k_2) \tau_m} \right] \cdot \tau_m = \frac{k_1 C_{A_0} \tau_m}{1 + (k_1 + k_2) \tau_m}$$

$$\Rightarrow \frac{C_R}{C_{A_0}} = \frac{C_{R_0}}{C_{A_0}} + \frac{k_1 \tau_m}{1 + (k_1 + k_2) \tau_m}$$

$$\frac{C_S}{C_{A_0}} = \frac{C_{S_0}}{C_{A_0}} + \frac{k_2 \tau_m}{1 + (k_1 + k_2) \tau_m}$$

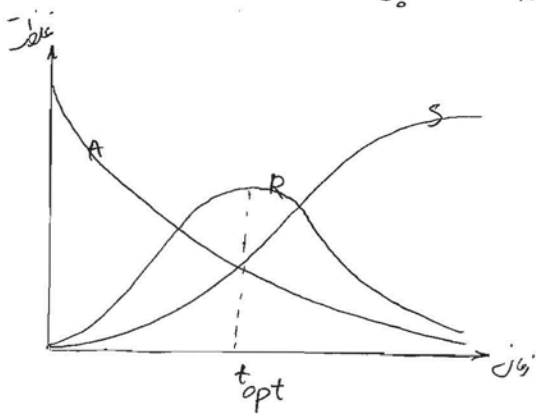


بررسی واکنش‌های سری در حالت‌های مختلف :  
 واکنش‌های سری که در فاز صاف انجام می‌شود در نظر می‌گیریم.

Batch :  $C_A = C_{A_0} e^{-k_1 t}$

$$C_R = C_{R_0} + \frac{k_1 C_{A_0}}{k_2 - k_1} \left[ e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right]$$

$$C_S = C_{S_0} + C_{A_0} \left[ 1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \right]$$



$$\begin{cases} t_{opt} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} & k_2 \neq k_1 \\ t_{opt} = \frac{1}{k_1} = \frac{1}{k_2} & k_2 = k_1 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{C_{Rmax}}{C_{A_0}} = \left( \frac{k_1}{k_2} \right) \frac{k_2}{k_2 - k_1} & k_2 \neq k_1 \\ \frac{C_{Rmax}}{C_{A_0}} = \frac{1}{e} & k_2 = k_1 \end{cases}$$

اگر  $k_2 \gg k_1 \longrightarrow C_S = C_{A_0} (1 - e^{-k_1 t})$

$k_1 \gg k_2 \longrightarrow C_S = C_{A_0} (1 - e^{-k_2 t})$

plug :

برای واکنش plug به شرط آنکه واکنش در فاز صاف صورت بگیرد تمام روابط فوق صحیح می‌باشند.  
 به شرط آنکه بجای t از  $\tau_p$  استفاده کنیم.

mixed:

$$\tau_m = \frac{C_{A_0} - C_A}{-r_A} = \frac{C_{A_0} - C_A}{k_1 C_A}$$

$$\Rightarrow \frac{C_A}{C_{A_0}} = \frac{1}{1 + k_1 \tau_m}$$

$$\tau_m = \frac{C_R - C_{R_0}}{r_R - r_{R_0}} = \frac{C_R - C_{R_0}}{k_1 C_A - k_2 C_R} \Rightarrow C_R (1 + k_2 \tau_m) = C_{R_0} + k_1 C_A \tau_m$$

$$\Rightarrow C_R = \frac{C_{R_0}}{1 + k_2 \tau_m} + \frac{k_1 C_A \tau_m}{(1 + k_1 \tau_m)(1 + k_2 \tau_m)}$$

$$\frac{C_R}{C_{A_0}} = \frac{\frac{C_{R_0}}{C_{A_0}}}{1 + k_2 \tau_m} + \frac{k_1 \tau_m}{(1 + k_1 \tau_m)(1 + k_2 \tau_m)}$$

$$\tau_m = \frac{C_S - C_{S_0}}{k_2 C_R} \Rightarrow C_S - C_{S_0} = k_2 \tau_m C_R$$

$C_{R_0} = 0$   $C_{S_0} = 0$   $C_{R_0} = 0$   $C_{S_0} = 0$   $C_{R_0} = 0$   $C_{S_0} = 0$

$$C_S - C_{S_0} = k_2 \tau_m \frac{k_1 \tau_m C_{A_0}}{(1 + k_1 \tau_m)(1 + k_2 \tau_m)}$$

$$\frac{C_S}{C_{A_0}} = \frac{C_{S_0}}{C_{A_0}} + \frac{k_1 k_2 \tau_m^2}{(1 + k_1 \tau_m)(1 + k_2 \tau_m)} \quad C_{R_0} = 0$$

$$\frac{\partial C_R}{\partial \tau_m} = 0 \rightarrow \begin{cases} \tau_{m \text{ opt}} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}} & k_1 \neq k_2 \\ \tau_{m \text{ opt}} = \frac{1}{k_1} = \frac{1}{k_2} & k_1 = k_2 \end{cases}$$

$C_{S_0} = 0$   
 $C_{R_0} = 0$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{C_{R \text{ max}}}{C_{A_0}} &= \frac{1}{\left[ \sqrt{\frac{k_2}{k_1}} + 1 \right]^2} & k_1 \neq k_2 \\ \frac{C_{R \text{ max}}}{C_{A_0}} &= \frac{1}{4} & k_1 = k_2 \end{aligned} \right.$$

$$(\tau_m)_{opt} > (\tau_p)_{opt}$$

$$k_1 \neq k_2$$

تابع

۱- در حالتی که  $k_1 \neq k_2$  باشد  $(\tau_m)_{opt} > (\tau_p)_{opt}$  یعنی برای رسیدن به حداکثر مقدار ماده R حجم راکتور mixed از حجم راکتور plug بیشتر است. یا به عبارت دیگر اگر دو راکتور mixed و plug با هم کار کنند در حالتی که  $k_1 \neq k_2$  باشد، حجم هر یک از راکتورها باید بیشتر از راکتور plug به تنهایی باشد تا به مقدار max ماده R در راکتور plug برسد.

$$(\tau_m)_{opt} = (\tau_p)_{opt}$$

$$k_1 = k_2$$

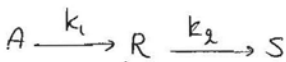
۲- در حالتی که  $k_1 = k_2$  باشد در راکتور mixed و plug مدت زمان رسیدن به حداکثر غلظت ماده R با هم برابر است.

۳- برای تمام حالتی که برای آن در جدول در خصوصیت مقدار  $C_{Rmax}$  در یک راکتور mixed از  $C_{Rmax}$  در راکتور plug بیشتر است.

در یک راکتور مایه سری  $A \rightarrow R \rightarrow S$  ضایع حاصل مطلوب R است. چون:

$$(C_{Rmax})_{plug} > (C_{Rmax})_{mixed}$$

لذا راکتور plug بهترین انتخاب می باشد.



$$وقتی  $k_1 \gg k_2$ :$$

در حالت تبدیل ماده A زیاد بوده و در عرض از راکتور مقدار A ضایع کم است. بنابراین در حالتی که  $k_1 \gg k_2$  راکتور برای فصل جدایی ضایع باید از A طراحی کرد و A ماده را دور می نویسم.

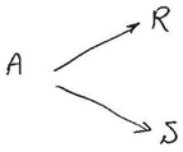


$$وقتی  $k_1 \ll k_2$ :$$

در این حالت در تبدیل ماده A ضایع زیاد است. بنابراین راکتور را برای در جدایی کم از A طراحی کرد، مقدار A و عرض از راکتور را به اندازه ای خطی بر می گردانیم.



بررسی کنی واکنش های موازی :

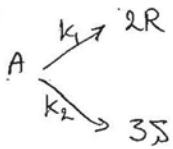


در واکنش های موازی برای نشان دادن تابع توزیع محصولات از تابع به نام تابع تشکیل آن استفاده می کنیم .

تابع تشکیل آن  $\frac{R}{A}$  که آن را  $\psi(\frac{R}{A})$  نشان می دهیم در واقع نشان می دهد از جویک مول  $A$  چه مقدار به  $R$  تبدیل می شود .

$$\psi\left(\frac{R}{A}\right) = \frac{+dC_R}{-dC_A} = \frac{\frac{dC_R}{dt}}{-\frac{dC_A}{dt}} = \frac{r_R}{-r_A}$$

تابع تشکیل آن  $\psi$



$$-r_A = k_1 C_A$$

$$-r_A = k_2 C_A^2$$

$$k_1 = 2k_2$$

مثال :

$$\psi\left(\frac{R}{A}\right) = \frac{+r_R}{-r_A} = \frac{2k_1 C_A}{k_1 C_A + k_2 C_A^2} = \frac{4k_2 C_A}{2k_2 C_A + k_2 C_A^2} = \frac{4}{2 + C_A}$$

$$dC_R = -\psi\left(\frac{R}{A}\right) dC_A$$

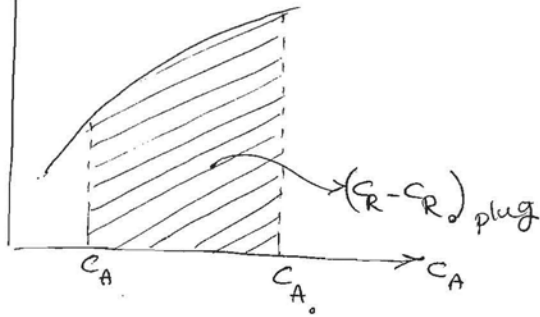
$$\int_{C_{R_0}}^{C_R} dC_R = - \int_{C_{A_0}}^{C_A} \psi\left(\frac{R}{A}\right) dC_A$$

$$C_R - C_{R_0} = - \int_{C_{A_0}}^{C_A} \psi\left(\frac{R}{A}\right) dC_A$$

این رابطه فقط فقط برای واکنش plug استفاده می شود .

$\varphi(\frac{R}{A})$

اگر  $\varphi(\frac{R}{A})$  را بر حسب  $C_A$  رسم کنیم سطح زیر منحنی برابر است با  $C_R - C_{R_0}$



حرف این است که اگر  $R$  محمول مطلق است سطح زیر منحنی  $\varphi$  max کنیم!

تابع شکل کلی  $\Phi(\frac{R}{A})$  یعنی  $R$  های تولید شده به  $A$  های مصرف شده

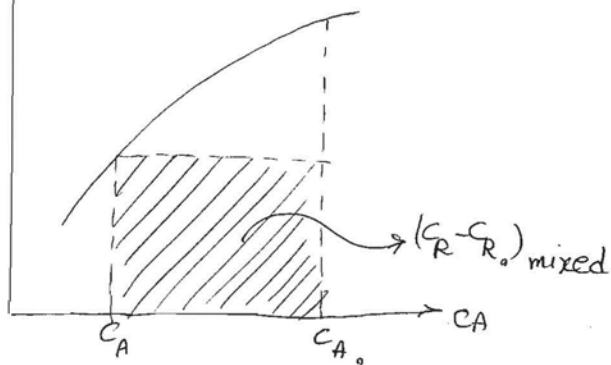
$$\Phi(\frac{R}{A}) = \frac{\text{کل } R \text{ های تولید شده}}{\text{کل } A \text{ های مصرف شده}} = \frac{C_R - C_{R_0}}{C_{A_0} - C_A}$$

$$\Rightarrow \{ C_R - C_{R_0} = \Phi(\frac{R}{A}) (C_{A_0} - C_A) \} \leftarrow \text{برای رانورد mixed}$$

$$\Phi(\frac{R}{A}) = \bar{\varphi}(\frac{R}{A}) = \varphi(\frac{R}{A})$$

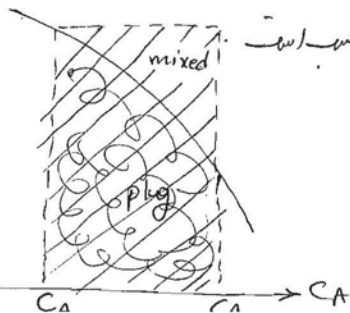
مقادیر فرضی رانورد

$\varphi(\frac{R}{A})$



اگر  $\varphi(\frac{R}{A})$  را بر حسب  $C_A$  رسم کنیم و یک منحنی صعودی بدست آید در این صورت برای بدست آمدن  $R$  باید رانورد

$\varphi(\frac{R}{A})$



plug مناسب می باشد (شکل (۱) و شکل (۲))  
اگر  $\varphi(\frac{R}{A})$  بر حسب  $C_A$  یک تابع نزولی باشد در این صورت رانورد mixed مناسب است



مثال: دانسته قبل را برای حالتی حل کنید که دانسته در یک راکتور plug صورت بگیرد.

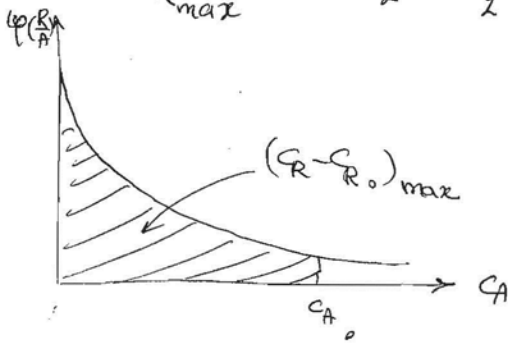
$$\psi\left(\frac{R}{A}\right) = \frac{1}{(1+C_A)^2}$$

$$C_R - C_{R_0} = - \int \psi\left(\frac{R}{A}\right) dC_A \Rightarrow C_R - C_{R_0} = - \int_1^{C_A} \frac{1}{(1+C_A)^2} dC_A$$

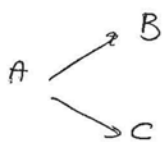
$$C_R - 0 = \left. \frac{1}{1+C_A} \right]_1^{C_A} \Rightarrow C_R = \frac{1}{1+C_A} - \frac{1}{2}$$

برای ماکزیمم شدن R جمله  $\frac{1}{1+C_A}$  باید ماکزیمم شود پس  $C_A$  باید منویزود.

$$C_{R_{max}} = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$



مثال: دانسته معادله رودر با ضرایب A ضلعی با غلظت اولیه  $C_{A_0} = 40$  و در صد تبدیل ۹۰٪ در راکتور mixed انجام می شود. غلظت ماده C در خروجی راکتور را بدست آورید.



$$r_B = 0.4 C_A^2$$

$$r_C = 2 C_A$$

$$\psi\left(\frac{C}{A}\right) = \frac{r_C}{-r_A} = \frac{2C_A}{0.4C_A^2 + 2C_A} = \frac{1}{0.2C_A + 1}$$

$$C_C - C_{C_0} = \int \psi\left(\frac{C}{A}\right) (C_{A_0} - C_A) dC_A \Rightarrow C_C = \frac{1}{0.2C_A + 1} (40 - C_A)$$

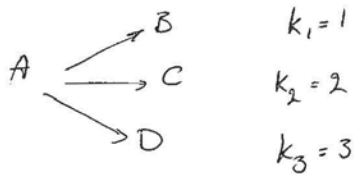
↙ ضرایب ضلعی A

$$C_A = C_{A_0} (1 - x_A) = 40(1 - 0.9) = 4$$

$$\Rightarrow C_C = \frac{1}{0.2 \times 4 + 1} (40 - 4) = \frac{36}{1.8} = 20$$

$$C_{A_0} x_A = 40 \times 0.9 = 36$$

۳۶ مول A از بین رفته از ۳۶ مول ، ۲۰ مول C و ۱۶ مول B تبدیل شده  $C_B = 16$

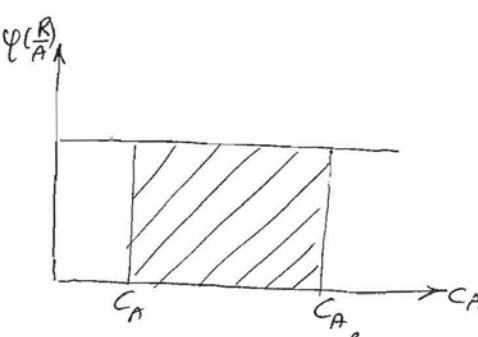


مثال: واکنش، معادله ریزش با خوردن A ضایعات انجام می شود.  
 اگر تمام واکنش ها در یک باشند ماکزیم مقدار  
 غلظت ماده B را بدست آورید.

$$\varphi\left(\frac{B}{A}\right) = \frac{r_B}{-r_A} = \frac{C_A}{C_A + 2C_A + 3C_A} = \frac{1}{6}$$

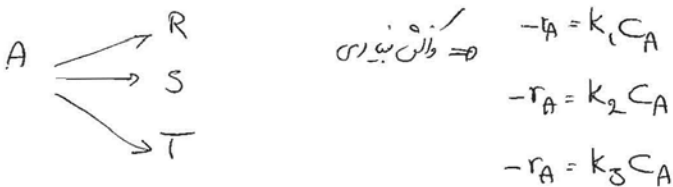
$$C_B - 0 = - \int_{C_{A_0}}^{C_A} \varphi\left(\frac{B}{A}\right) dC_A = - \int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{1}{6} dC_A \Rightarrow C_B = \frac{1}{6}(C_{A_0} - C_A)$$

$C_{B_{max}} = \frac{1}{6} C_{A_0}$  . زمانی ماکزیم است که  $C_A$  در فرضی به صفر برسد.



نکته: اگر  $\varphi\left(\frac{R}{A}\right)$  عدد ثابتی بود آنگاه  $C_{R_{max}}$  در انتهای  
 mixed و plug با هم برابر خواهد بود و به نوع واکنش بستگی  
 ندارد.

مثال: ماده R در یک واکنش شکله ای طبق واکنش  $A \rightarrow R$  تولید می شود ولی هم زمان با این واکنش دو واکنش  $A \rightarrow S$  و  $A \rightarrow T$  موازی رخ می دهند. مواد اضافی S و T تولید می کنند. بر صورتی غلظت اولیه واکنش را افزایش دهیم چه تأثیری بر واکنش خواهد داشت اگر چه واکنش نیازی باشند.



$$\varphi\left(\frac{R}{A}\right) = \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3}$$

$$C_{R_{max}} = C_{R_0} + \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3} C_{A_0}$$

افزایش  $C_{A_0}$   
 مقدار غلظت R افزایش پیدا می کند

$$\varphi\left(\frac{S}{A}\right) = \frac{k_2}{k_1 + k_2 + k_3}$$

$$\varphi\left(\frac{T}{A}\right) = \frac{k_3}{k_1 + k_2 + k_3}$$

در صورتی که  $C_{A_0}$  هم همان نسبت افزایش می یابد  
 به yield واکنش تغییر نمی کند. به عبارتی  $\varphi\left(\frac{R}{A}\right)$  فقط به نسبت بستگی دارد.

جلسه پنجم :

انتخاب راکتور برای واکنش های مختلف :

الف) انتخاب بهترین راکتور برای واکنش منفرد :

$n > 0$  : اگرچه واکنش نسبت به  $n$  در حجم راکتور  $plug$  از حجم راکتور  $mixed$  کمتر است پس راکتور  $plug$  مناسب است

$n < 0$  : اگرچه واکنش منفرد به  $n$  در راکتور  $mixed$  مناسب است چون حجم کسری دارد.

$n = 0$  : برای واکنش های دگر جمله حجم راکتور  $plug$  ،  $mixed$  و  $recycle$  مورد نیاز با هم برابر است

ب) ترکیب راکتورهای مختلف برای انجام یک واکنش منفرد :

اگر تعدادی راکتور  $mixed$  و  $plug$  با حجم های مختلف در اختیار داشته باشیم روش اتصال راکتورها بستگی به دگر واکنش دارد.

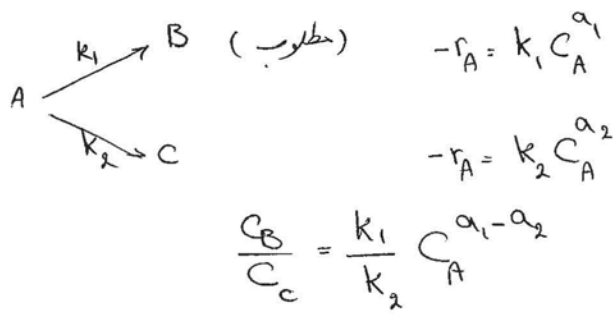
$n > 1$  : اگرچه واکنش برآورد به  $n$  در راکتورهای  $plug$  را در ابتدا قرار می دهیم و ترتیب اتصال راکتورهای  $plug$  تا سری در دسترس تبدیل نمی نماید. بعد راکتورهای  $mixed$  را از کوچک به بزرگ قرار می دهیم

$n < 1$  : اگرچه واکنش کوچکتر از  $n$  به  $n$  در راکتورهای  $mixed$  از بزرگ به کوچک و بعد راکتورهای  $plug$  و حتماً

او  $n = 0$  : برای واکنش های دگر جمله ترتیب اتصال راکتورها تا سری در دسترس تبدیل نمی نماید.

ج) انتخاب بهترین راکتور برای واکنش های ترکیب :

واکنش های موازی :



$a_1 - a_2 > 0 \rightarrow a_1 > a_2$  : اگرچه واکنش مطلوب از نا مطلوب بیشتر است در انصورت  $C_A$  باید زیاد باشد  
 اگر بخواهیم محصول کم تولید کنیم از راکتور  $Batch$  استفاده می کنیم و اجازه نمی دهیم واکنش تا دسترس تبدیل بالای از  $A$  پیشرفت کند.

اگر بخواهیم محصول زیادی تولید کنیم بهترین راکتور ، راکتور  $plug$  می باشد  
 $a_1 - a_2 < 0 \rightarrow a_1 < a_2$  : اگرچه واکنش مطلوب از نا مطلوب کمتر است در انصورت  $C_A$  باید کم باشد  
 اگر بخواهیم محصول کم تولید کنیم از راکتور  $Batch$  استفاده می کنیم و اجازه نمی دهیم

می‌دهیم واکنش تا در حد تبدیل بالای از A شرفت کند.

اگر فرضاً هم محصول زیاد می‌تولید کنیم از راکتور mixed استفاده می‌کنیم.

در ترتیب واکنش مطلوب و نامطلوب برابر باشد غلظت همان واکنش دهنده A هیچ تأثیری بر غلظت  $C_B$  و  $C_C$  ندارد.

$$a_1 - a_2 = 0 \rightarrow a_1 = a_2$$

$$\frac{C_B}{C_C} = \frac{k_1}{k_2}$$

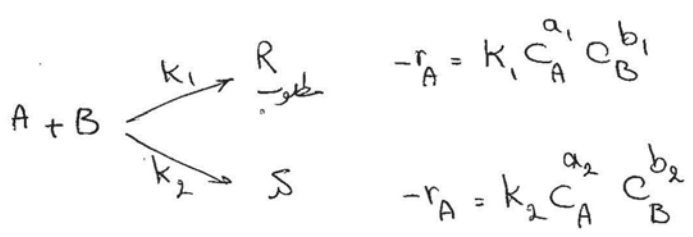
$$\rightarrow \frac{C_B}{C_C} = \frac{k_{01}}{k_{02}} e^{-(E_1 - E_2)/RT}$$

در این صورت واکنش را در دمای بالاتر انجام می‌دهیم (چون نقطه شروع همسایه افزایش دما به نفع واکنش است که انرژی آکتیواسیون بالاتری دارد).

در این صورت نه با تغییر غلظت در واکنش دهنده و نه با تغییر دما نمی‌توان نسبت توزیع محصولات را تغییر داد.

در این حالت بهترین انجام می‌دهیم:  $E_1 < E_2$

در این صورت که  $E_1 = E_2$  در این حالت بهترین روش استفاده از یک کاتالیزور مناسب است که سرعت واکنش مطلوب را افزایش می‌دهد.

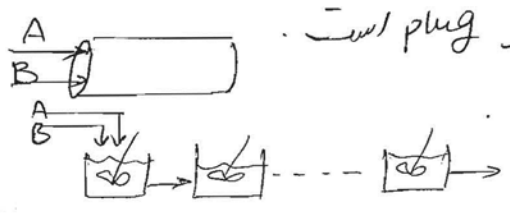


$$\frac{C_R}{C_S} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{a_1 - a_2} C_B^{b_1 - b_2}$$

$a_1 - a_2 > 0$  و  $b_1 - b_2 > 0 \rightarrow C_A \uparrow$  و  $C_B \uparrow$

اگر فرضاً هم محصول کم تولید کنیم در این حالت از راکتور Batch استفاده می‌کنیم. A و B را همزمان در راکتور می‌ریزیم اما اجازه نمی‌دهیم واکنش تا در حد تبدیل بالای شرفت کند.

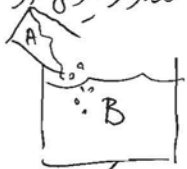
اگر فرضاً هم محصول زیاد می‌تولید کنیم استفاده از یک راکتور پیوسته مناسب است.



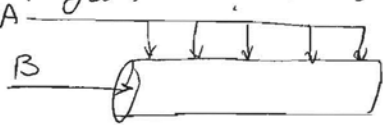
با این تعداد واکنش راکتور mixed پیوسته می‌توانیم.

ب)  $a_1 - a_2 < 0$  ,  $b_1 - b_2 > 0 \xrightarrow{\text{باید}} c_A \downarrow$  ,  $c_B \uparrow$

اگر بخواهیم محصول کم تولید کنیم از یک راکتور semi Batch استفاده می کنیم. مقدار زیادی از ماده B را بدون ظرف می ریزیم و A را کم کم به آن اضافه می کنیم.



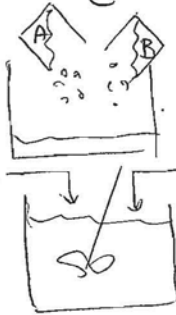
اگر بخواهیم محصول زیادی تولید کنیم از راکتور plug استفاده می کنیم و B را از ابتدا وارد راکتور plug می کنیم و A را کم کم به آن اضافه می کنیم.



یا از تعداد زیادی راکتور mixed پیوسته هم استفاده می کنیم

ج)  $a_1 - a_2 < 0$  ,  $b_1 - b_2 < 0 \xrightarrow{\text{باید}} c_A \downarrow$  ,  $c_B \downarrow$

اگر بخواهیم محصول کم تولید کنیم از یک راکتور Batch استفاده می کنیم و A و B را کم کم اضافه می کنیم. اگر بخواهیم محصول زیادی تولید کنیم بهترین حالت استفاده از راکتور mixed است.



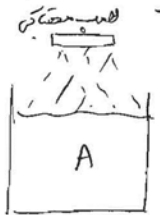
د)  $a_1 - a_2 > 0$  ,  $b_1 - b_2 < 0 \xrightarrow{\text{باید}} c_A \uparrow$  ,  $c_B \downarrow$

این حالت برعکس حالت (ب) است فقط جاسی A و B عوض می شود.

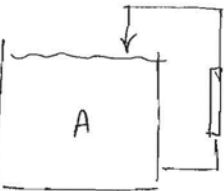


دانش های سری :

اگر S محصول مطلوب باشد بهترین راکتور، راکتور plug است (در حالت مثبت) اگر R محصول مطلوب باشد و فرقی کنیم و آنرا انجام ندهد یک دانش فتوشیمیایی باید در این صورت خواهیم داشت

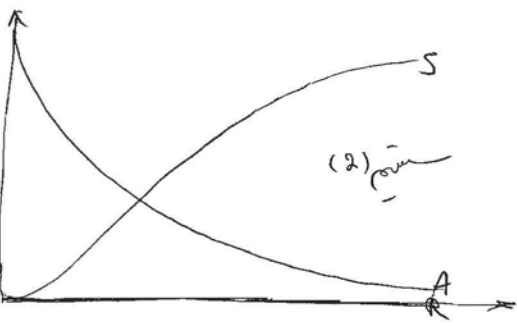
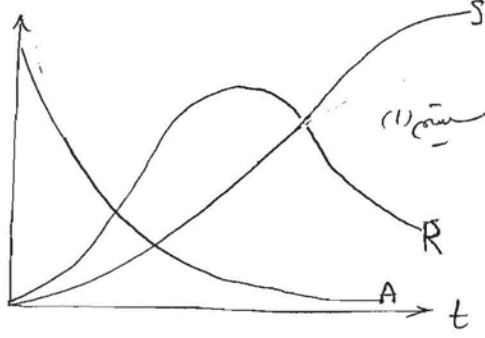


وقتی تسهیلات با A حاصل بر خورد می کنند (در سیستم (1)) R تولید می شود اما چون مقدار R در داخل ظرف در مقابل A ضعیف تر است تسهیلات بعدی نیز به A بر خورد می کنند و R تولید می شود این حالت اوله دارد تا زمانی که مقدار R در مقابل با مقدار A قابل رقابت شود در این صورت تسهیلات



صداقت مقادیر به R نیز بر خورد کرده و ماده R نیز تجزیه می شود اما چون A بیشتر از R می باشد پس عقت انجام دانش  $A \rightarrow R$  بیشتر از عقت دانش  $R \rightarrow S$  می باشد در نتیجه عقت ماده R با دانش فزون تری از آن می باید

اما پس از دوری غلظت R زیاد و غلظت A ضعیف کم شده و سرعت تجزیه R بیشتر از سرعت تولید R می شود بنا بر این غلظت ماده R پس از رسیدن به حالت پایداری کاهش می یابد و غلظت ماده S نیز با زمان در حال افزایش می باشد.

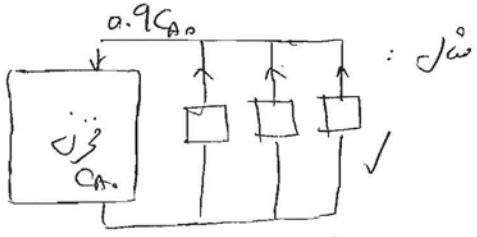
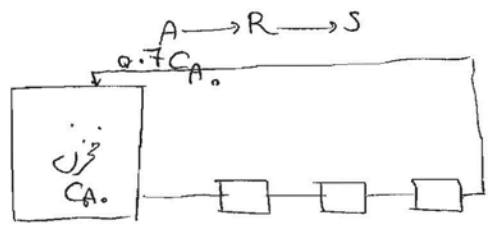


در سیستم (2):

چون منبع تسخیر در دو حالت یکسان می باشد و حجم مخزن نیز سیستم که در مخزن تسخیر تکرار می شود ضعیف کم می باشد لذا در محفظه تسخیر هم واکنش  $A \rightarrow R$  و هم واکنش  $R \rightarrow S$  همزمان صورت می گیرد. لذا جریان خروجی از محفظه تسخیر فقط شامل S بوده و تمام R ها از بین رفته اند. بنا بر این تغییر غلظت مواد در سیستم (2) به شکل زیر است.

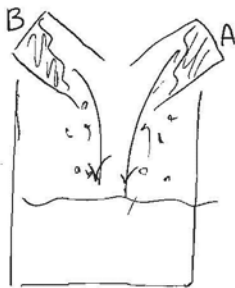
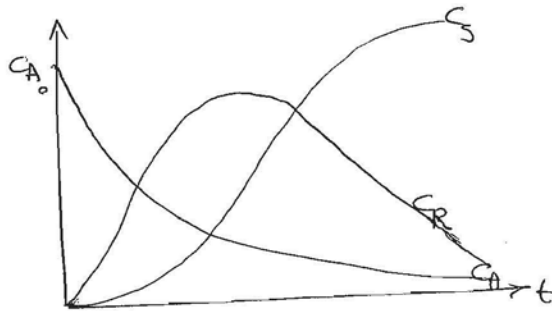
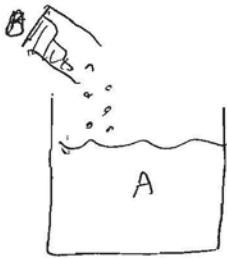
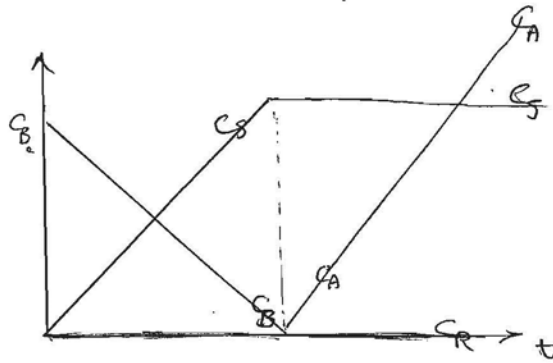
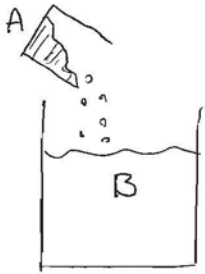
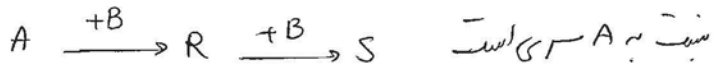
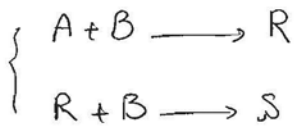
در سیستم (2) عمل اتصال بین جریان ها می صورت می گیرد که اختلاف غلظت ماده واکنش دهنده بین جریان ها می مخلوط شوند ضعیف زیاد است و در این صورت R تولید نمی شود ولی در سیستم (1) که عمل اتصال وجود ندارد R تولید می شود.

مبارزه: در یک واکنش سری  $A \rightarrow R \rightarrow S$  ضایعه محصول میانی R محصول مطلوب می باشد از مخلوط شدن سیاه های با ترکیب و دماهای متفاوت (بازدهات تبدیل مختلف) جلوگیری کنیم. بنا بر این برای رسیدن به محصول میانی R بهترین انتخاب، رانندگی و پلاگ است.



در این واکنش ها در صورتی که در دسترس 10 واکنش انجام می شود می خواهیم بیشترین کلام بودن برای رسیدن به R بیشتر در واکنش  $A \rightarrow R \rightarrow S$  مناسب تر است. مثلا فرض می کنیم در صورتی که در دسترس 10 واکنش انجام شود در شکل سمت چپ است و این است که مخزن برقی که در غلظت  $0.9CA_0$  دارد در شکل سمت چپ جریان برقی غلظت  $0.7CA_0$  دارد پس چون در سیستم شکل سمت راست اتصال دو مخزن با اختلاف غلظت کمتر را داریم پس برای تولید R (محصول مطلوب) مناسب تر است.

واکنش‌های سری - موازی :



در این حالت کمبود قبل حالت قبل است -

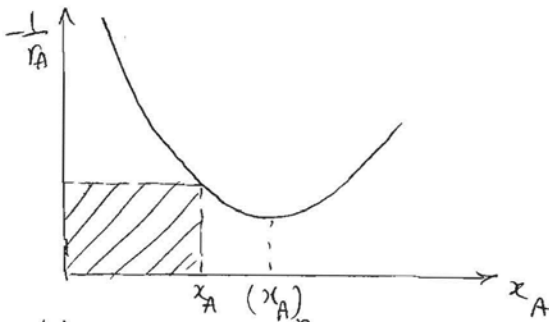
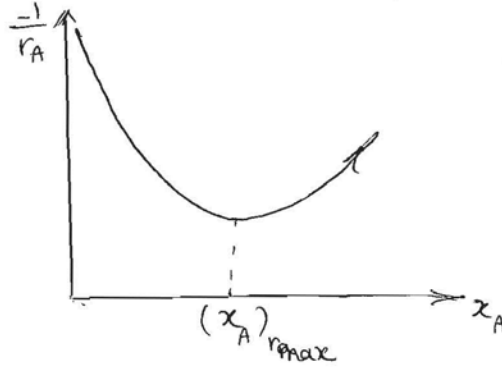
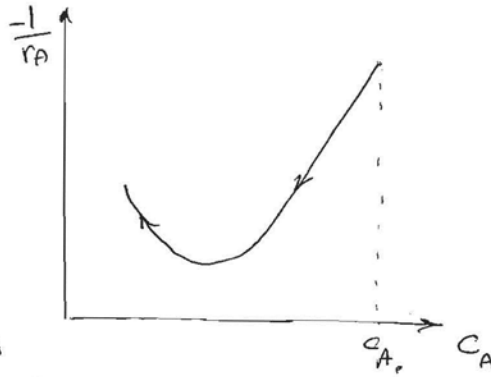
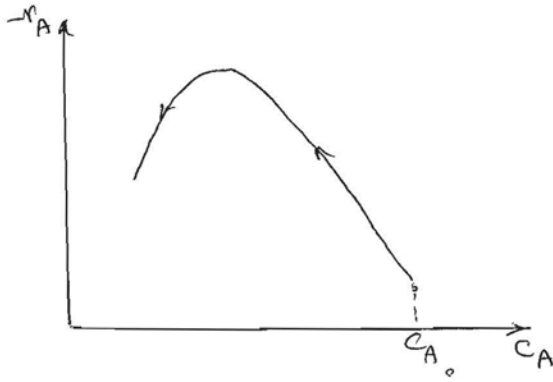
با توجه به شکل‌ها در می‌بینیم که غلظت A معیاری است

از قاعده سیستم ① و ② مشخص است که با تغییر غلظت ماده A از کم به زیاد بر روی غلظت تمام مواد تغییر می‌کند. معیار سیستم ② و ③ نشان می‌دهد که با تغییر غلظت B از کم (در سیستم ②) به زیاد (در سیستم ③) هیچ تأثیری روی بردهای غلظت مواد ندارد پس نتیجه می‌شود در واکنش‌های سری موازی ماده A تعیین کننده نوع واکنش بوده و غلظت B تأثیری در محصولات ندارد و چون از نظر A واکنش سری می‌باشد لذا واکنش‌های سری موازی را می‌توان واکنش‌های سری سری کرده برای آنها بهترین انتخاب را تصور و نام می‌دهند.

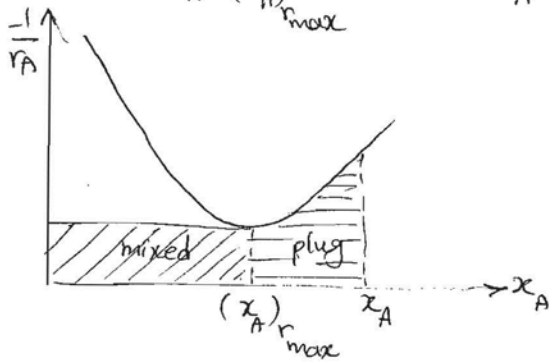


$$-r_A = k C_A C_R$$

واکنش‌های اتوسط‌کنندگی :



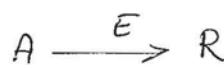
یا مساوی  
 اگر در محدوده تبدیل A کمتر از در محدوده تبدیل در  $r_{max}$  است  
 $x_A < (x_A)_{max}$   
 بهترین راکتور، راکتور mixed است.



اگر در محدوده تبدیل A بیشتر از در محدوده تبدیل در  $r_{max}$  است  
 بهترین ترکیب راکتورها اول راکتور mixed و  
 به دنبال آن یک راکتور plug است.  
 و اگر فقط اجازه استفاده از یک راکتور داشته باشیم  
 از یک راکتور Recycle استفاده می‌کنیم.

واکنش‌های تقصیری :

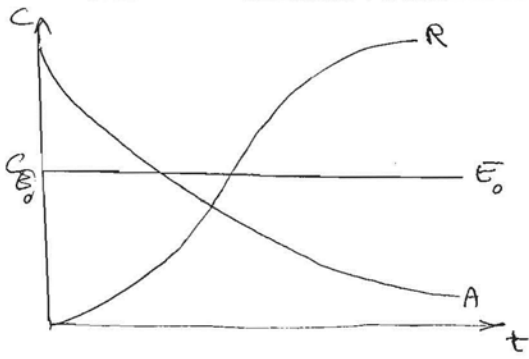
واکنش‌های تقصیری به دو دسته واکنش‌های آترمی و واکنش‌های میکروبی تقسیم می‌شوند.



واکنش‌های آترمی :

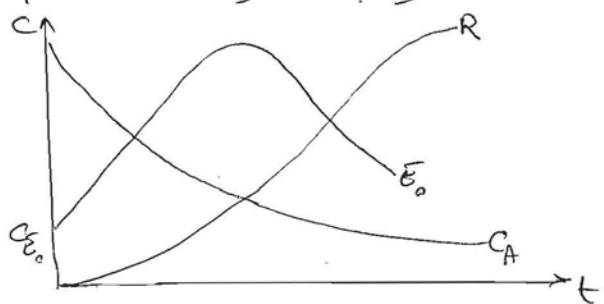
$$-r_A = \frac{k_3 C_A C_E}{M + C_A}$$

اگر تغییرات غلظت محصولات و مواد واکنش دهنده را از هم  
 برابری آن در نظر بگیریم



انتقالی واکنش :  $C_A \gg M \rightarrow -r_A = k_3 C_{E_0}$   
 انتزاعی واکنش :  $C_A \ll M \rightarrow -r_A = \frac{k_3 C_{E_0}}{M} C_A = k'_3 C_A$   
 $0 < n < 1$  در واکنش‌های آنتزاعی  
 بهترین راکتور برای واکنش‌های آنتزاعی راکتور پیوسته است.

واکنش‌های میکروبی :  
 در این واکنش‌ها عامل تصمیم‌گیر سری میکروب است. که تعداد میکروب‌ها در ابتدای واکنش ضعیف کم است. با گذشت زمان میکروب‌ها تکثیر شده و تعداد آنها زیاد می‌شود. از یک زمانی به بعد به علت کم شدن غلظت ماده اولیه که میکروب‌ها از آن تغذیه می‌کنند و همچنین به علت ایجاد سموم از میکروب‌ها تعدادی از میکروب‌ها از بین رفته و تعداد آنها کم می‌شود.



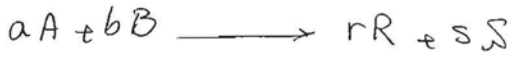
بنابراین در واکنش‌های تصمیم‌گیری میکروبی در ابتدا غلظت ماده اولیه زیاد و غلظت میکروب کم می‌باشد لذا در ابتدا سرعت واکنش کم است.



با گذشت زمان واکنش‌ها تعداد میکروب‌ها سرعت نیز افزایش یافته و به یک حالت تکثیر می‌رسد. با کاهش مجدد تعداد میکروب‌ها سرعت نیز کاهش می‌یابد یعنی در واکنش‌های تصمیم‌گیری میکروبی منحنی سرعت بر حسب غلظت به شکل در و نشان داده می‌شود.

می‌بینیم که منحنی سرعت غلظت در واکنش‌های تصمیم‌گیری میکروبی شبیه به واکنش‌های اتوکاتالیزوری بوده و انتخاب راکتور دقیقاً شبیه به واکنش‌های اتوکاتالیزوری می‌باشد.

انرژی‌های واکنش‌ها :  
 گرمای واکنش :



واکنش فوق‌اردمی گرمایی. منظور از گرمای واکنش، مقدار گرمایی است که از محیط به سیستم به هم می‌آید. در صورتی که واکنش گرمایی باشد. اگر واکنش گرمایی باشد، گرمای واکنش منفرجه واکنش گرمایی می‌باشد. باید گرمای واکنش مثبت است.

واکنش سردی  $\Delta H_r < 0$   
 واکنش گرمایی  $\Delta H_r > 0$

مسئله پنجم: دما برای انجام یک واکنش :

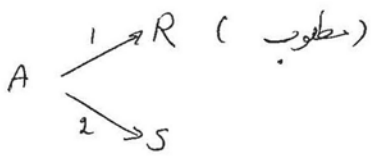
برای رسیدن به یک درجه تبدیل مشخص مسير پهنه دما، مسيري است که مقدار  $\frac{V}{F_A}$  را حداقل کند در یک واکنش برگشت پذیر با افزایش دما سرعت واکنش زیادتر و در نتیجه حجم واکنش

مورد نیاز کم می شود. بنابراین واکنش های برگشت پذیر را در دماهای پایین تر می توان انجام داد. در واکنش های برگشت پذیر دما را با افزایش دما هم سرعت واکنش و هم میزان تبدیل تقا در زیاد می شود. بنابراین بهتر است واکنش را در دماهای بالاتر انجام داد.

در واکنش های برگشت پذیر دما را با افزایش دما سرعت واکنش زیاد می شود ولی درجه تبدیل تقا در کاهش می یابد. بنابراین واکنش را با یک دما بالاتر شروع می کنیم و به تدریج با سرعت واکنش دما را کاهش می دهیم (یعنی در مسير نزولی دما)

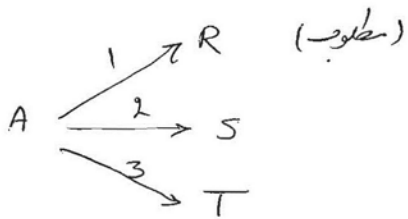
اگر دما روی واکنش های چندگانه :

افزایش دما همیشه به نفع واکنش است که انرژی اتسواپیکی کمتری دارد.



1)  $E_1 > E_2 \rightarrow$  افزایش دما به نفع واکنش 1 است پس واکنش را در دماهای بالاتر انجام می دهیم.

2)  $E_2 > E_1 \rightarrow$  افزایش دما به نفع واکنش 2 است پس واکنش را در دماهای پایین انجام می دهیم.

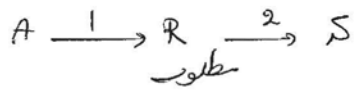


1)  $E_1 > E_2, E_3 \rightarrow$  واکنش را در دماهای بالاتر انجام می دهیم.

2)  $E_1 < E_2, E_3 \rightarrow$  واکنش را در دماهای پایین انجام می دهیم.

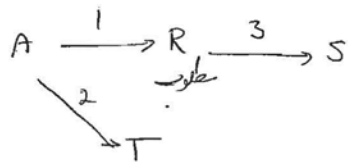
3)  $E_1 > E_2, E_1 < E_3 \rightarrow$  واکنش را در دماهای پهنه انجام می دهیم.  
 $E_1 < E_2, E_1 > E_3$

واکنش را در دماهای مختلف انجام می دهیم  $\Rightarrow$  مطلوب  $A \rightarrow R \rightarrow S$



1)  $E_1 > E_2 \rightarrow$  واکنش را در دما بالا انجام می دهیم

2)  $E_1 < E_2 \rightarrow$  واکنش را در دما پایین انجام می دهیم

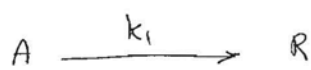


1)  $E_1 > E_2, E_3 \rightarrow$  واکنش را در دما بالا انجام می دهیم

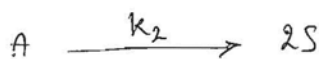
2)  $E_1 < E_2, E_3 \rightarrow$  واکنش را در دما پایین انجام می دهیم

3)  $E_1 > E_2$  و  $E_1 < E_3 \rightarrow$  اول واکنش را با دما بالا شروع می کنیم تا واکنش  $A \rightarrow T$  حذف شود و R تولید شود حال در دما کم یا پایین می آوریم تا S تولید نشود. (در دمای سردی)

4)  $E_1 < E_2$  و  $E_1 > E_3 \rightarrow$  واکنش را از دما پایین شروع می کنیم تا واکنش  $A \rightarrow R$  حذف انجام شود با گذشت زمان و تولید R به مرور در دما افزایش می دهیم یعنی در مسیر صعودی دما انجام می دهیم.



$$r_R = 10^{10} \exp\left(-\frac{6000}{T}\right) C_A$$



$$r_S = 10^{11} \exp\left(-\frac{4000}{T}\right) C_A^2$$

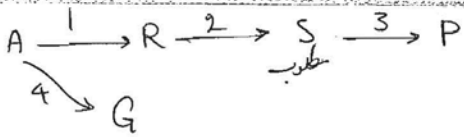
$$\frac{C_R}{C_S} = \frac{k_1 C_A}{k_2 C_A^2} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{-1}$$

به علت توان منفی باید  $C_A$  کم باشد پس با مقدار mixed مناسب است.

6000 4000

$E_1 > E_2 \rightarrow$  دما بالا

چون  $C_A$  کم است باید  $x_A$  زیاد باشد.



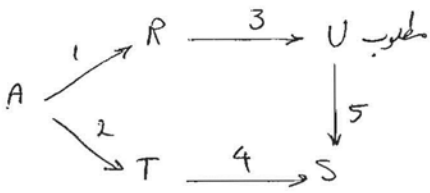
$$E_1 = 50$$

$$E_2 = 120$$

$$E_3 = 35$$

$$E_4 = 110$$

چون S محصول میانی یک واکنش سری است پس واکنش plug مناسب است  
 می خواهیم واکنش  $A \rightarrow R$  انجام شود پس ابتدا را با  $E_1$  می داریم تا  $R$  نسبت به  $A \rightarrow G$  بهتر انجام شود چون  $E_3 > E_2$  است به مرور در واکنش می دهیم  
 تا  $R \rightarrow S$  انجام شود چون  $E_3 > E_2$  است واکنش  $S \rightarrow P$  با افزایش در تقویت می شود.



$$E_1 = 79$$

$$E_2 = 113$$

$$E_3 = 126$$

$$E_4 = 151$$

$$E_5 = 30$$

چون U فرد محصولات میانی واکنش سری است واکنش plug مناسب است.  
 می خواهیم  $A \rightarrow R$  نسبت به  $A \rightarrow T$  بهتر انجام شود چون  $E_1 < E_2$  پس ابتدا واکنش را در  $R$  تولید شود  
 $R \xrightarrow{3} U \xrightarrow{5} S$  : این واکنش رو برده ایم :  
 حال افزایش برده ایم در واکنش می دهیم.  
 $E_3 > E_5 \rightarrow$