

Χημικές Διεργασίες:

Χημική Ισορροπία
Χημική Κινητική

Μέρος Ι

Υπενθύμιση...

Απόδοση του Αντιδραστήρα:

Έξοδος = f (Είσοδος, Κινητική, Τρόπος αλληλεπίδρασης)

- * **Εξοδος:** ρυθμός και σύσταση εξερχομένων προϊόντων
- * **Είσοδος:** ρυθμός, σύσταση εισερχομένων αντιδρώντων
- * **Κινητική:** ρυθμός αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα.
 - υψηλός ρυθμός => γνώση χημικής ισορροπίας αρκεί για καθορισμό σύστασης εξόδου
 - χαμηλός ρυθμός => *φαινόμενα μεταφοράς μάζας/θερμότητας* συμμετέχουν στον καθορισμό της εξόδου
- * **Τρόπος αλληλεπίδρασης:** πώς και με τι ρυθμό έρχονται σε επαφή τα αντιδρώντα
 - ομογενή συστήματα
 - ετερογενή συστήματα
 - αντιδραστήρες συνεχούς/διαλείποντος έργου
 - πλήρης ανάμιξη
 - εμβολική ροή

Τα δύο βασικά μεγέθη...

Τελικό Αποτέλεσμα = Φαινόμενα Μεταφοράς + Χημική Αντίδραση

Τα δύο βασικά μεγέθη...

Τελικό Αποτέλεσμα = Φαινόμενα Μεταφοράς + Χημική Αντίδραση

Άρα, κινούμαστε σε δύο “επίπεδα”:

- προσδιορισμός των ΦΜ
- μελέτη της ΧΑ

Σημερινό αντικείμενο: **Χημική Αντίδραση**

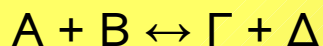
Δύο οι βασικές παράμετροι:

- * **Απόδοση** (έκταση ή βαθμός μετατροπής) => Χημική Ισορροπία
- * **Ρυθμός** (ταχύτητα) => Χημική Κινητική.

Τι μας λένε...

Χημική Ισορροπία

Μέχρι πού μπορεί να προχωρήσει η αντίδραση.

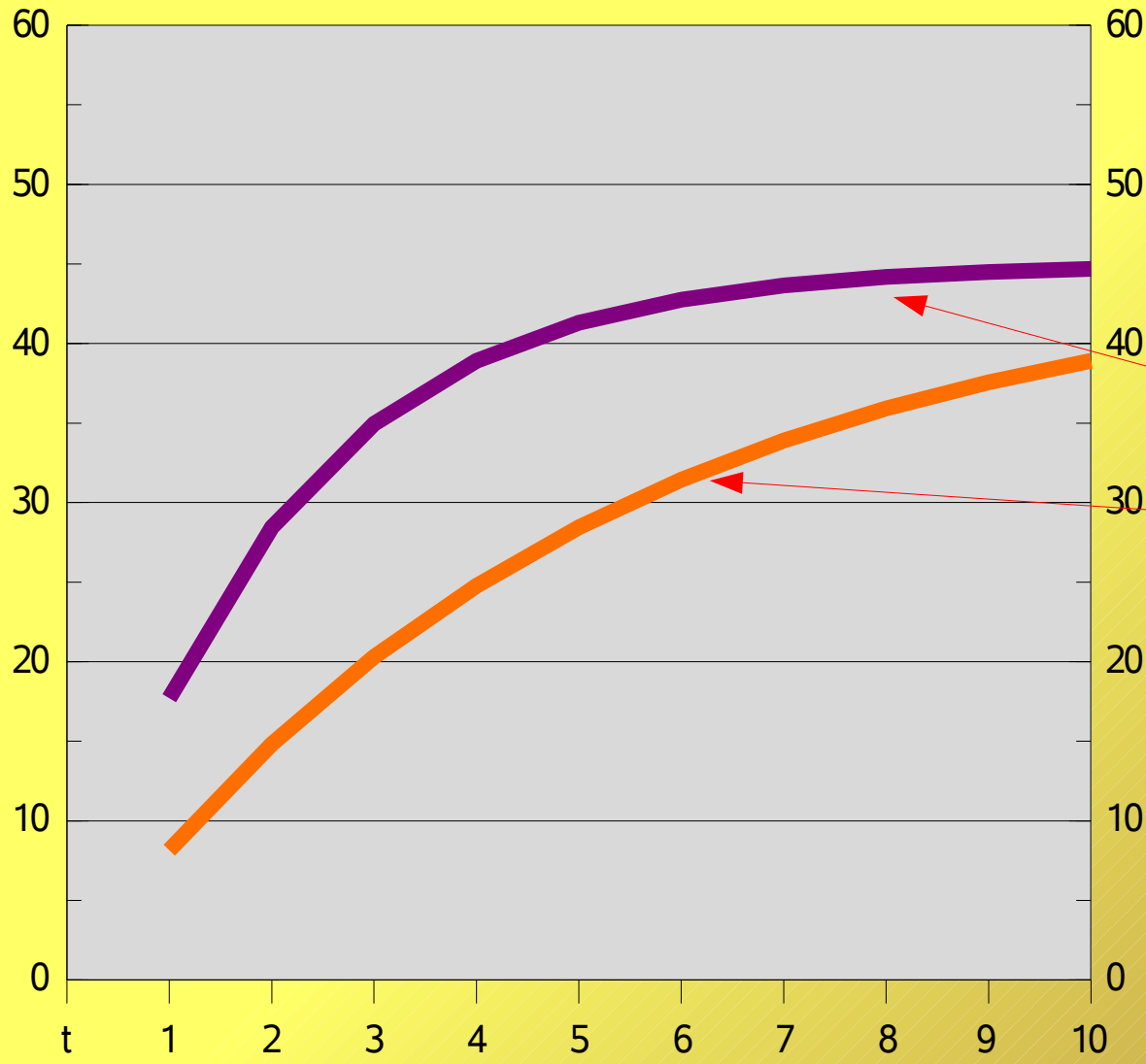


πώς περιγράφουμε ποσοτικά την ισορροπία της παραπάνω αντίδρασης;(υγρά; αέρια;)

Για δεδομένη συγκέντρωση βρίσκουμε την ανάλογη μετατροπή. Πώς;

Δεν έχει νόημα να επιδιώξουμε μεγαλύτερη απόδοση για δεδομένες συνθήκες!

Παράδειγμα: καταλυόμενη και μη καταλυόμενη αντίδραση



Έστω η αντίδραση:
 $A \rightarrow B$

Μέγιστη μετατροπή: 45%

Καταλυόμενη

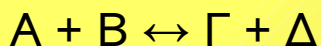
Μη Καταλυόμενη

Ο δεδομένος καταλύτης
“μας κάνει”; Γιατί;

Τι μας λένε...

Χημική Ισορροπία

Μέχρι πού μπορεί να προχωρήσει η αντίδραση.



πώς περιγράφουμε ποσοτικά την ισορροπία της παραπάνω αντίδρασης;(υγρά; αέρια;)

Για δεδομένη συγκέντρωση βρίσκουμε την ανάλογη μετατροπή.

Δεν έχει νόημα να επιδιώξουμε μεγαλύτερη απόδοση για δεδομένες συνθήκες!

Παράδειγμα: καταλυόμενη και μη καταλυόμενη αντίδραση

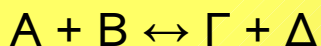
Χημική ισορροπία: “ιδανική” μετατροπή.

Χημική κινητική: πόσο γρήγορα προσεγγίζουμε το “ιδανικό” όριο.

Τι μας λένε...

Χημική Ισορροπία

Μέχρι πού μπορεί να προχωρήσει η αντίδραση.



πώς περιγράφουμε ποσοτικά την ισορροπία της παραπάνω αντίδρασης;(υγρά; αέρια;)

Για δεδομένη συγκέντρωση βρίσκουμε την ανάλογη μετατροπή.

Δεν έχει νόημα να επιδιώξουμε μεγαλύτερη απόδοση για δεδομένες συνθήκες!

Για βελτίωση της απόδοσης: αλλαγή συνθηκών.

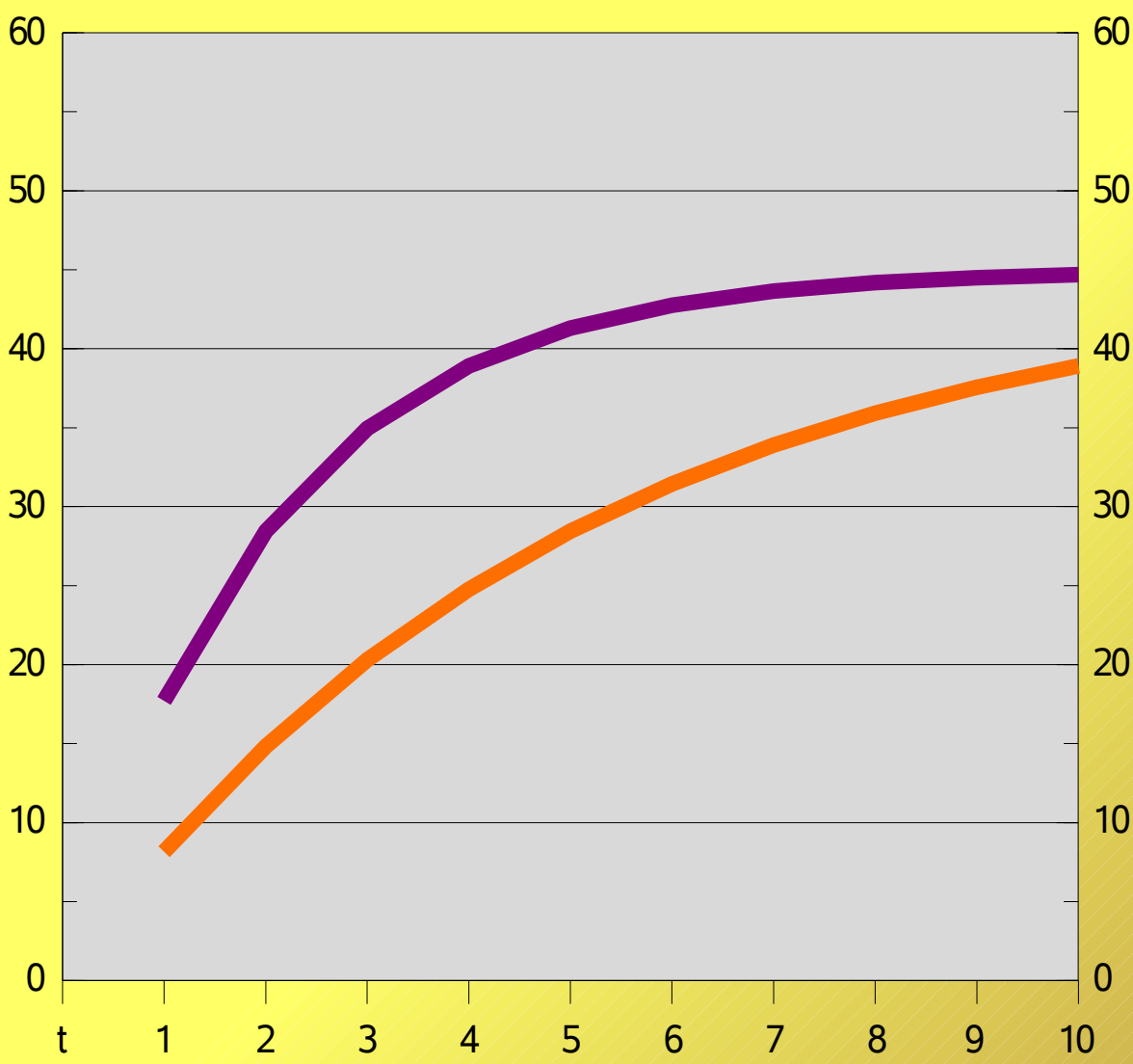
- Εξώθερμη αντίδραση: δίνουμε ή παίρνουμε θερμότητα; Γιατί;
- Ενδόθερμη αντίδραση;
- Αντίδραση αερίων, π.χ. $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$. Αν τα αέρια συμπεριφέρονται ιδανικά, πρέπει να αυξήσουμε ή να μειώσουμε την πίεση;

Τι μας λένε...

Χημική Κινητική

Πόσο γρήγορα επιτυγχάνεται ένα ποσοστό μετατροπής για δεδομένες συνθήκες.

Αναφερόμενοι στο σχήμα, τι συμπεραίνουμε για το ρυθμό της αντίδρασης σε σχέση με το χρόνο, τη μετατροπή και την επίτευξη ισορροπίας;



Τι μας λένε...

Χημική Κινητική

Πόσο γρήγορα επιτυγχάνεται ένα ποσοστό μετατροπής για δεδομένες συνθήκες.

Αναφερόμενοι στο σχήμα, τι συμπεραίνουμε για το ρυθμό της αντίδρασης σε σχέση με το χρόνο, τη μετατροπή και την επίτευξη ισορροπίας;

Στην ισορροπία ο ρυθμός μηδενίζεται.*

Με αύξηση της μετατροπής (πάροδο του χρόνου) ο ρυθμός ελαττώνεται.

Ποια η σχέση ρυθμού - συγκέντρωσης;

Δύσκολη πρόβλεψη και μελέτη – απαιτείται πείραμα. Γιατί;

Πολυπλοκότητα μηχανισμού

* σε μικροσκοπικό επίπεδο εξισώνονται οι ρυθμοί των δύο αντίρροπων αντιδράσεων (αντιδρώντα $\leftrightarrow$ προϊόντα)

“Σενάρια” αντιδράσεων σε ένα σύστημα υλικών

Διαδοχικές αντιδράσεις: τα προϊόντα της μίας αντιδρώντα της άλλης

Παράλληλες και ανταγωνιστικές: τα ίδια αντιδρώντα δίνουν περισσότερες από μία αντιδράσεις

Παράλληλες και παράπλευρες: διαφορετικά αντιδρώντα, διαφορετικές αντιδράσεις που εξελίσσονται ταυτόχρονα

“Σενάρια” αντιδράσεων σε ένα σύστημα υλικών

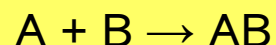
Παραδείγματα:



Ανάλογα σενάρια και οι μηχανισμοί των παρατηρούμενων αντιδράσεων

Είδη Αντιδράσεων και Ρυθμός

Έστω η απλή στοιχειομετρική αντίδραση



Αν ένα μόριο AB σχηματίζεται όταν δύο μόρια A και B συγκρούονται, τότε:

- τι περιμένουμε για τη σχέση ρυθμού και θερμοκρασίας;
- τι περιμένουμε για τη σχέση ρυθμού και συγκεντρώσεων των A, B;

Συγκρούσεις στη μονάδα χρόνου =

ανάλογες κινητικότητας (θερμοκρασίας)

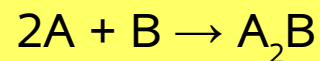
ανάλογες πιθανότητας “συνάντησης” (πλήθους, συγκέντρωσης)

Για δεδομένη θερμοκρασία:

$$r_{AB} = k_{AB} C_A C_B$$

Είδη Αντιδράσεων και Ρυθμός

Άλλο παράδειγμα:



γράφεται και ως



Βάσει των πιθανοτήτων κρούσης δύο μορίων A και ενός B:

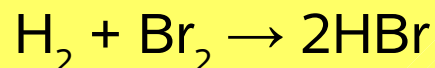
$$r_{AB} = k_{AB} C_A^2 C_B$$

Είδη Αντιδράσεων και Ρυθμός

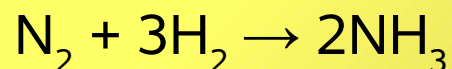
Στοιχειώδεις αντιδράσεις: πειραματικά παρατηρούμενος ρυθμός συμφωνεί με στοιχειομετρία.

Μη στοιχειώδεις αντιδράσεις: πειραματικά παρατηρούμενος ρυθμός διαφέρει από τη στοιχειομετρία.

Παραδείγματα μη στοιχειωδών αντιδράσεων:



$$r_{\text{HBr}} = \frac{k_1 [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k_2 + [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$



$$r_{\text{NH}_3} = k_1 \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^{3/2}}{[\text{NH}_3]^2} - k_2 \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{H}_2]^{3/2}}$$

Είδη Αντιδράσεων και Ρυθμός

Στοιχειώδεις αντιδράσεις: πειραματικά παρατηρούμενος ρυθμός συμφωνεί με στοιχειομετρία.

Μη στοιχειώδεις αντιδράσεις: πειραματικά παρατηρούμενος ρυθμός διαφέρει από τη στοιχειομετρία.

Συχνά μπορούμε να γράψουμε μια σχέση της μορφής:

$$r \sim [A]^a[B]^b \dots [C]^c$$

όπου a , b , ... c μη ακέραιοι.

Για στοιχειώδεις αντιδράσεις απαραίτητως ακέραιοι! Γιατί;

a = τάξη της αντίδρασης ως προς A

$n = a + b + \dots + c$ = συνολική τάξη αντίδρασης

Για στοιχειώδεις αντιδράσεις: “μοριακότητα”

Στο επόμενο επεισόδιο...

Ενδιάμεσα προϊόντα: οι υπεύθυνοι για τους πολύπλοκους ρυθμούς αντιδράσεων

Μηχανισμοί: το σενάριο σε όρους στοιχειωδών αντιδράσεων

Οι ηθοποιοί: τα είδη αντιδρώντων, προϊόντων και ενδιάμεσων προϊόντων (ρίζες, ιόντα, μεταβατικά σύμπλοκα)

και άλλα πολλά....