

Βασικές Εξισώσεις Σχεδιασμού (ΣΔΟΥΚΟΣ 2-10, 2-11)

$$t = -\frac{1}{V} \int_{n_i^0}^{n_i} \frac{dn_i}{R} \quad \text{και} \quad V = -\frac{1}{t} \int_{n_i^0}^{n_i} \frac{dn_i}{R}$$

Στις εξισώσεις σχεδιασμού υπεισέρχεται ο ρυθμός της αντίδρασης. Επομένως, είναι βασικό να γνωρίζουμε την έκφραση που περιγράφει το ρυθμό.

Αντιδράσεις Πρώτης Τάξης

Έστω μία μη αντιστρεπτή αντίδραση μοριακότητας 1 (στοιχειώδης) στην οποία καταναλώνεται το συστατικό Α. Τότε, για τον ρυθμό της ισχύει:

$$R = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

Για να ολοκληρώσουμε για χρόνους από 0 έως t, χωρίζουμε τις μεταβλητές (η συγκέντρωση στο ένα μέλος και ο χρόνος στο άλλο) και παίρνουμε:

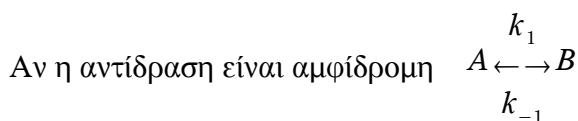
$$-\int_0^t \frac{dC_A}{C_A} = k_1 \int_0^t dt \quad \text{το οποίο, αν θεωρήσουμε ότι η αρχική συγκέντρωση για } t=0 \text{ είναι } C_A^0,$$

$$\text{δίνει: } k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_A^0}{C_A} \quad \text{οπότε } C_A = C_A^0 e^{-k_1 t}$$

Αυτό σημαίνει ότι αν μετρήσουμε τη συγκέντρωση του Α κάποια χρονική στιγμή τ και βρούμε ότι ισχύει $C_A = x C_A^0$ όπου x το ποσοστό ή κλάσμα σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση C_A^0 , τότε

$$\text{θα ισχύει ότι } k_1 = -\frac{\ln x}{\tau}$$

Αυτή είναι η μέθοδος υποδιπλασιασμού ή υπονιπλασιασμού επειδή στην πρακτική της εφαρμογή μετράμε σε ποια χρονική στιγμή η σχέση της τρέχουσας συγκέντρωσης προς την αρχική έγινε $x = 1/2$ ή $-1/N$.



τότε

$$R = R_1 - R_{-1} = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_{-1} C_B$$

Λόγω της στοιχειομετρίας της αντίδρασης θα ισχύει $dC = dC_A = -dC_B$ (δηλαδή η κατανάλωση του Α είναι ίση με την αντίστοιχη παραγωγή του Β ή η μεταβολή του Α είναι ίση και αντίθετη από αυτή του Β) και γενικότερα $\Delta C = \Delta C_A = -\Delta C_B$ που σημαίνει ότι αν με άνω δείκτη "0" παριστάνονται οι αρχικές συγκεντρώσεις των Α και Β, τότε σε δεδομένη χρονική στιγμή t θα έχουμε συγκεντρώσεις $C_A^0 - \Delta C$ και $C_B^0 + \Delta C$ και τότε είναι εύκολο να λύσουμε τη διαφορική εξίσωση ως προς ΔC και να βρούμε την εξάρτηση των συγκεντρώσεων από το χρόνο. Πράγματι,

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{d(C_A^0 - \Delta C)}{dt} = \frac{d\Delta C}{dt}$$

και επομένως, με αντικατάσταση στην παραπάνω εξίσωση του ρυθμού:

$$\frac{d(\Delta C)}{dt} = k_1 (C_A^0 - \Delta C) - k_{-1} (C_B^0 + \Delta C) = -(k_1 + k_{-1}) \Delta C + k_1 C_A^0 - k_{-1} C_B^0$$

Αν θέσουμε $\kappa = k_1 + k_{-1}$ και $\Gamma = \frac{k_1 C_A^0 - k_{-1} C_B^0}{\kappa}$ τότε η παραπάνω απλοποιείται σε

$$\frac{d(\Delta C)}{dt} = \kappa (\Gamma - \Delta C) \quad \text{που με αρχική συνθήκη } \Delta C = 0 \text{ και τελική } \Delta C = \Delta C(t) \text{ λύνεται εύκολα για}$$

να δώσει

$$\frac{d(\Delta C)}{\Gamma - \Delta C} = \kappa dt \quad \text{ή} \quad -\frac{d(\Gamma - \Delta C)}{\Gamma - \Delta C} = \kappa dt \quad \text{ή} \quad \ln \frac{\Gamma}{\Gamma - \Delta C(t)} = -\kappa t \quad \text{ή} \quad \Delta C(t) = \Gamma (1 - e^{-\kappa t})$$

Ενδιαφέρον είναι το ότι μπορούμε να γράψουμε τη σταθερά Γ και ως $\Gamma = \frac{K C_A^0 - C_B^0}{K + 1}$ όπου

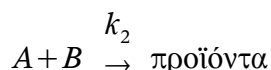
$K = \frac{k_1}{k_{-1}}$ η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης. Αυτή μπορεί να υπολογιστεί πολύ εύκολα από τις συγκεντρώσεις ισορροπίας των αντιδρώντων. Πράγματι, εκτός από τα θερμοδυναμικά κριτήρια που έχουμε ήδη εξετάσει, μπορούμε να θυμηθούμε ότι στην ισορροπία ο συνολικός ρυθμός της αντίδρασης μηδενίζεται οπότε θα ισχύει

$$k_1 C_A - k_{-1} C_B = 0 \quad \text{από όπου αμέσως προκύπτει ότι} \quad K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C_B}{C_A}$$

Από τα παραπάνω συνάγεται ότι το γράφημα του λογάριθμου κατάλληλης συνάρτησης της συγκέντρωσης ή μεταβολής αυτής για αντιδράσεις πρώτης τάξης δίνει ευθεία με κλίση σταθερή, ανεξάρτητη από την αρχική συγκέντρωση. Αυτό επιτρέπει από τα πειραματικά δεδομένα να συναχθεί αν η μελετώμενη αντίδραση είναι πρώτης τάξης.

Αντιδράσεις Δεύτερης Τάξης

Έστω η μη αντιστρεπτή αντίδραση μοριακότητας 2



Ο ρυθμός της δίνεται από τη σχέση

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B$$

Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης συνάγεται ότι η συγκέντρωση των A και B μειώνεται κατά το ίδιο ποσό ΔC οπότε θα ισχύει

$$\frac{d(\Delta C)}{dt} = k_2 (C_A^0 - \Delta C)(C_B^0 - \Delta C)$$

Αυτή λύνεται εύκολα αν το αντίστροφο γινόμενο των μεταβαλλόμενων συγκεντρώσεων εκφραστεί ως κατάλληλη διαφορά των αντίστροφων συγκεντρώσεων:

$$\frac{d(\Delta C)}{(C_A^0 - \Delta C)(C_B^0 - \Delta C)} = k_2 dt \quad \text{ή} \quad \frac{1}{C_A^0 - C_B^0} \left(\frac{d(\Delta C)}{C_B^0 - \Delta C} - \frac{d(\Delta C)}{C_A^0 - \Delta C} \right) = k_2 dt$$

που ολοκληρώνεται ως εξής:

$$\frac{1}{C_A^0 - C_B^0} \left(-\int_0^{\Delta C} \frac{d(C_B^0 - \Delta C)}{C_B^0 - \Delta C} + \int_0^{\Delta C} \frac{d(C_A^0 - \Delta C)}{C_A^0 - \Delta C} \right) = k_2 dt$$

και τελικά, δίνει:

$$\ln \frac{C_B^0 (C_A^0 - \Delta C)}{C_A^0 (C_B^0 - \Delta C)} = (C_A^0 - C_B^0) k_2 t$$

Η παραπάνω σχέση είναι και πάλι μια ευθεία αλλά αυτή τη φορά, με κλίση εξαρτώμενη από τη

διαφορά των αρχικών συγκεντρώσεων. Επί πλέον, η ύπαρξη των συγκεντρώσεων στο δεξί μέλος έχει μία ευχάριστη συνέπεια: αν γράψουμε τις συγκεντρώσεις ως το πηλίκο των mol δια τον όγκο V του μίγματος που μπορεί να αντιπροσωπεύει και τη χωρητικότητα του αντιδραστήρα που σχεδιάζουμε, τότε ο όγκος δεν απλοποιείται. Τότε, αν διαιρέσουμε με τη διαφορά των mol που απομένει στο δεξί μέλος, παίρνουμε και πάλι μια ευθεία που όμως η κλίση της είναι αντιστρόφως ανάλογη του όγκου:

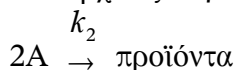
$$\frac{1}{n_A^0 - n_B^0} \ln \frac{n_B^0 (n_A^0 - \Delta n)}{n_A^0 (n_B^0 - \Delta n)} = \frac{k_2}{V} t$$

Αυτό το γράφημα επιτρέπει τον προσδιορισμό του όγκου του αντιδραστήρα.

Αν η συγκέντρωση του B είναι σε πολύ μεγάλη περίσσεια σε σχέση με το A, τότε το παραπάνω αποτέλεσμα είναι προσεγγιστικά ίσο με

$$\ln \frac{C}{C_A^0} = -C_B^0 k_2 t = -k_2' t \quad (\text{κινητική ψευδοπρώτης τάξης})$$

Αν οι αρχικές συγκεντρώσεις των A και B είναι ίσες, ή αν έχουμε αντίδραση του τύπου



η κινητική υπακούει στη σχέση:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2$$

Αυτή λύνεται εύκολα χωρίς να προσφύγουμε στην έκφρασή της μέσω της μεταβολής ΔC την οποία μπορούμε να εισάγουμε απευθείας στην τελική έκφραση.

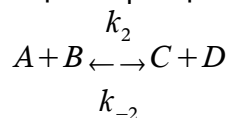
$$-\frac{dC_A}{C_A^2} = k_2 dt \quad \text{δίνει} \quad -\int_{C_A^0}^C \frac{dC_A}{C_A^2} = k_2 \int_0^t dt \quad \text{και} \quad \frac{1}{C} - \frac{1}{C_A^0} = \frac{C_A^0 - C}{C_A^0 C} = \frac{\Delta C}{C_A^0 (C_A^0 - \Delta C)} = k_2 t$$

Και πάλι, ο όγκος δεν απλοποιείται ενώ επίσης αν μετρήσουμε τη συγκέντρωση του A κάποια χρονική στιγμή τ και βρούμε ότι ισχύει $C_A = x C_A^0$ τότε θα ισχύει ότι

$$k_2 \tau = \frac{1-x}{x C_A^0}$$

Αυτή είναι η μέθοδος υποδιπλασιασμού ή υπονιπλασιασμού επειδή μετράμε πότε η σχέση της τρέχουσας συγκέντρωσης προς την αρχική έγινε $x = -1/2$ ή $-1/N$.

Αν η αντίδραση είναι αμφίδρομη



και το αρχικό σύστημα είναι ισομοριακό μίγμα αντιδρώντων A και B τότε η κινητική περιγράφεται από τη σχέση

$$R = R_2 - R_{-2} = \frac{dC}{dt} = k_2 (C^0 - C)^2 - k_{-2} C^2$$

όπου C η συγκέντρωση των προϊόντων με την πάροδο του χρόνου.

Εκφράζοντας τη διαφορά τετραγώνων στο δεύτερο σκέλος ως γινόμενο παίρνουμε

$$\frac{dC}{dt} = (\sqrt{k_2} C_0 - \sqrt{k_2} C - \sqrt{k_{-2}} C)(\sqrt{k_2} C_0 - \sqrt{k_2} C + \sqrt{k_{-2}} C)$$

που γράφεται και στη μορφή

$$\frac{dC}{dt} = \kappa(r_1 - C)(r_2 - C) \quad \text{όπου} \quad \kappa = k_2 - k_{-2} \quad \text{και} \quad r_1 = \frac{\sqrt{k_2}}{\sqrt{k_2} + \sqrt{k_{-2}}}, \quad r_2 = \frac{\sqrt{k_2}}{\sqrt{k_2} - \sqrt{k_{-2}}}$$

Τότε,

$$\frac{dC}{(r_1 - C)(r_2 - C)} = \kappa dt$$

από όπου, εκφράζοντας το αντίστροφο γινόμενο ως κατάλληλη διαφορά των παραγόντων του, βρίσκουμε ότι

$$\int_0^C \frac{dC}{(r_1 - C)(r_2 - C)} = \frac{1}{(r_2 - r_1)} \left(\int_0^C \frac{dC}{r_1 - C} - \int_0^C \frac{dC}{r_2 - C} \right) = \kappa \int_0^t dt$$

η οποία με ολοκλήρωση δίνει

$$\ln \frac{r_2(C - r_1)}{r_1(C - r_2)} = \kappa(r_1 - r_2)t = \dots = -2\sqrt{k_2 k_{-2}}t$$

Αν γνωρίζουμε τη σταθερά ισορροπίας $K = \frac{k_2}{k_{-2}}$ τότε μπορούμε από την παραπάνω χρονική εξάρτηση να βρούμε τις σταθερές ρυθμού k_2 και k_{-2} .

Αντιδράσεις νουστής τάξης

Αν θεωρήσουμε μια στοιχειώδη μη αντιστρεπτή αντίδραση μοριακότητας n κατά την έναρξη της οποίας το σύστημά μας αποτελείται από ισομοριακό μίγμα των n αντιδρώντων, τότε η κινητική είναι της μορφής

$$-\frac{dC}{dt} = k_n C^n$$

που εύκολα βρίσκουμε ότι οδηγεί στη σχέση

$$\frac{C_0^{n-1} - C^{n-1}}{(C C_0)^{n-1}} = (n-1)k_n t$$

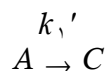
όπου C_0 η αρχική συγκέντρωση κάθε αντιδρώντος. Με τρόπο ανάλογο όπως και για τις αντιδράσεις πρώτης και δεύτερης τάξης, μπορούμε να ορίσουμε χρόνους υποδιπλασιασμού, υποτριπλασιασμού κλπ που μπορούν να χρησιμεύσουν στην πειραματική μελέτη της κινητικής.

Αντιδράσεις μηδενικής τάξης

Παρατηρούνται σε ετερογενή συστήματα και διαλύματα. Ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης είναι σταθερός, ανεξάρτητος των συγκεντρώσεων.

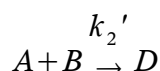
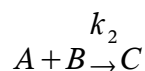
Παράλληλες Αντιδράσεις

Για το σύστημα πρώτης τάξης



εύκολα βρίσκεται ότι, εφόσον η συνολική μεταβολή του A είναι το άθροισμα των μεταβολών λόγω των δύο αντιδράσεων, η κινητική οδηγεί στην ίδια σχέση με αυτή μιας μόνης μη αντιστρεπτής αντίδρασης πρώτης τάξης, με μόνη διαφορά ότι αντί για τη σταθερά k_1 εμφανίζεται το άθροισμα $k_1 + k_{1'}$.

Παρόμοια, για το σύστημα δεύτερης τάξης

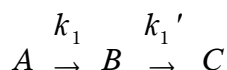


η λύση είναι ανάλογη με αυτή μιας μόνης μη αντιστρεπτής αντίδρασης δεύτερης τάξης, με μόνη διαφορά ότι αντί για τη σταθερά k_2 εμφανίζεται το άθροισμα $k_2 + k_2'$.

Και στις δύο παραπάνω περιπτώσεις, ο λόγος της μεταβολής της συγκέντρωσης κάθε προϊόντος προς αυτή του άλλου είναι προφανώς ίσος προς το λόγο των αντίστοιχων σταθερών ρυθμού, πράγμα που επιτρέπει, μαζί με τη λύση της εξίσωσης της κινητικής, να βρούμε τις σταθερές, εφόσον έχουμε δεδομένα για τη σύσταση του μίγματος σε διάφορες χρονικές στιγμές. Επίσης, γίνεται φανερό ότι η σύσταση του τελικού μίγματος καθορίζεται κινητικά και όχι θερμοδυναμικά (επικρατεί η ταχύτερη αντίδραση ενώ η σχετική θερμοδυναμική ευστάθεια των προϊόντων δεν παίζει ρόλο).

Διαδοχικές Αντιδράσεις

Έστω το πρωτοτάξιο σύστημα



όπου το A έχει αρχική συγκέντρωση C_A^0 και τα B και C μηδενική αρχική συγκέντρωση. Η κινητική υπακούει στο εξής σύστημα διαφορικών εξισώσεων:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A, \quad \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_1' C_B, \quad \frac{dC_C}{dt} = k_1' C_B$$

Η πρώτη λύνεται εύκολα για να δώσει

$$C_A = C_A^0 e^{-k_1 t}$$

Εισάγοντας αυτή στη δεύτερη εξίσωση έχουμε:

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A^0 e^{-k_1 t} - k_1' C_B$$

Λύνουμε πρώτα την αντίστοιχη ομογενή: $\frac{dC_B}{dt} = -k_1' C_B$, η οποία και δίνει

$$C_B = C_B^0 e^{-k_1' t}$$

Θεωρούμε την προεκθετική σταθερά ως συνάρτηση του χρόνου και επανεισάγουμε την παραπάνω λύση στην πλήρη εξίσωση για να πάρουμε τελικά:

$$\frac{dC_B}{dt} e^{-k_1' t} = k_1 C_A^0 e^{-k_1 t} e^{-k_1' t}$$

η οποία τελικά δίνει $C_B^0 = \frac{k_1}{k_1' - k_1} C_A^0 e^{-(k_1' - k_1)t} + C_B^{00}$ από όπου, για αρχική συνθήκη η

συγκέντρωση να είναι μηδενική, παίρνουμε $C_B^{00} = -\frac{k_1}{k_1' - k_1} C_A^0$ και επανεισάγοντας στη λύση της ομογενούς βρίσκουμε τελικά,

$$C_B = \frac{k_1}{k_1' - k_1} C_A^0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_1' t})$$

Τέλος, εισάγοντας την παραπάνω λύση στην τρίτη διαφορική εξίσωση, βρίσκουμε, σε συνδυασμό με την απαίτηση αρχικής συνθήκης για μηδενική συγκέντρωση, ότι

$$C_C = C_A^0 \left[1 - \frac{1}{k_1' - k_1} (k_1' e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_1' t}) \right]$$

Οι παραπάνω λύσεις συνεπάγονται ότι η συγκέντρωση του Α τείνει εκθετικά στο μηδέν, του Β παρουσιάζει μέγιστο (με παραγωγή ως προς χρόνο βρίσκουμε ότι αυτό προκύπτει όταν

$$t = \frac{\ln K}{k_1 - k_1'}, \text{ όπου } K = k_1' / k_1) \text{ και μετά φθίνει εκθετικά, ενώ του C αυξάνει σιγμοειδώς και}$$

τείνει ασυμπτωτικά στο όριο της αρχικής συγκέντρωσης του Α ενώ το σημείο καμπής είναι εκεί όπου μεγιστοποιείται η συγκέντρωση του Β.

Αν η σταθερά της πρώτης αντίδρασης είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή της δεύτερης, τότε το Α καταναλώνεται με πολύ γρήγορο ρυθμό και συσσωρεύεται Β το οποίο μετασχηματίζεται αργά σε C. Τότε λέμε ότι η δεύτερη αντίδραση (το δεύτερο βήμα) καθορίζει την ταχύτητα (πραγματικά, το χρόνο). Αν η δεύτερη σταθερά είναι πολύ μεγαλύτερη, τότε το Β είναι ένα ενδιάμεσο προϊόν που καταναλώνεται πολύ γρήγορα και δεν προλαβαίνει να συσσωρευτεί. Το πρώτο βήμα, τότε, είναι το καθοριστικό.

Πειραματική μελέτη κινητικής αντιδράσεων

Μέτρηση συγκεντρώσεων σε διάφορους χρόνους με χημικές ή φυσικές μεθόδους και προσαρμογή δεδομένων σε μοντέλα σαν τα προηγούμενα για να βρεθεί η τάξη και η σταθερά ρυθμού αντίδρασης.

Μέθοδοι προσδιορισμού τάξης:

α) Διαφορική. Βασίζεται στο γράφημα της ευθείας που προκύπτει από τη λογαρίθμηση της εξίσωσης του ρυθμού: $\log R = \log k_n + n \log C_i$, υπάρχει σε δύο παραλλαγές. Στην πρώτη, βρίσκεται η ταχύτητα σε διάφορους χρόνους ως κλίση της καμπύλης C(t) και στη δεύτερη καταγράφεται η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης για διαφορετικές συγκεντρώσεις. Η δεύτερη πλεονεκτεί ως προς το ότι δεν έχουν εμφανιστεί ενδιάμεσα προϊόντα που να καταλύουν θετικά ή αρνητικά την αντίδραση, αλλά απαιτεί περισσότερα πειράματα. Η τάξη που βρίσκεται αναφέρεται ως χρονική (ή ως προς το χρόνο) ή ως προς τη συγκέντρωση, ανάλογα με την παραλλαγή της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε.

β) Ολοκληρωτική. Βασίζεται στη σύγκριση της καμπύλης C(t) με αντίστοιχες από τα διάφορα μοντέλα, συνήθως ξεκινώντας από χαμηλότερη τάξη και πηγαίνοντας προς τις ανώτερες. Δίνει χρονική τάξη. Συνηθέστερη αλλά με περισσότερο κίνδυνο εσφαλμένων αποτελεσμάτων όταν η χρονική τάξη διαφέρει από αυτή ως προς τη συγκέντρωση.

γ) Χρόνων υποδιπλασιασμού. Λογαριθμίζοντας τη σχέση του χρόνου υποδιπλασιασμού για αντίδραση νυοστής τάξης βρίσκουμε μία γραμμική σχέση μεταξύ λογαρίθμων του χρόνου και της αρχικής συγκέντρωσης. Χρειάζονται τουλάχιστον δύο πειράματα με δύο διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.