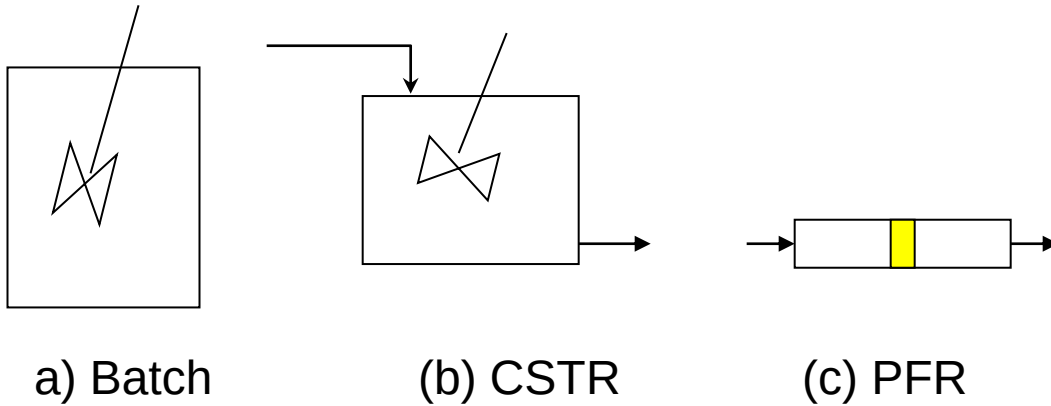


Εξίσωση ρυθμού (κινητική εξίσωση): $r = k(T)C_A^{n_1} C_B^{n_2}$

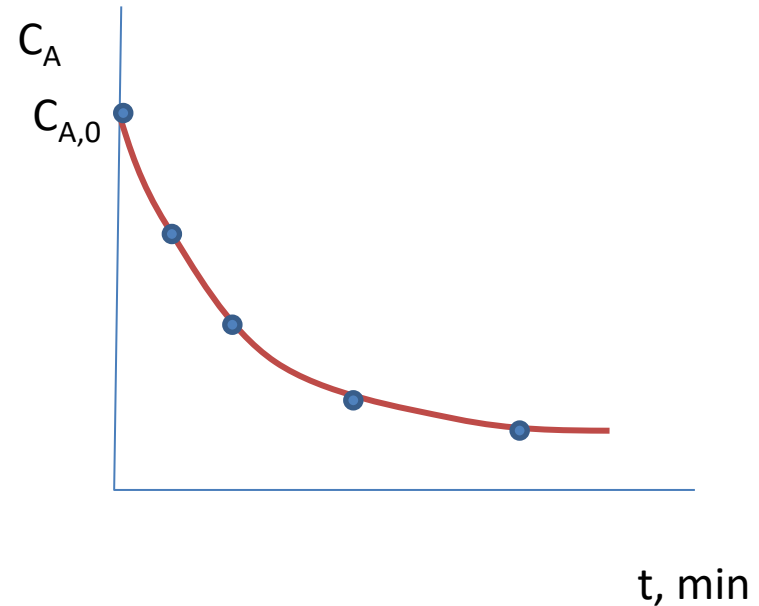


Σχήμα 4.4: διάφοροι τύποι πειραματικών αντιδραστήρων για κινητικές μελέτες.

ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ: Η παραγωγή **κινητικών δεδομένων** (πειραματικών **κινητικών μετρήσεων**) με σκοπό την **εύρεση της κινητικής εξίσωσης** που ακολουθεί μια αντίδραση μπορεί να γίνει σε διάφορους τύπους πειραματικών αντιδραστήρων που λειτουργούν σε **μόνιμη** ή **μη-μόνιμη** κατάσταση. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι αντιδραστήρες CSTR και ο αυλωτός αντιδραστήρας εμβολικής ροής (PFR), στην δεύτερη ο αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (Batch) (Σχήμα 4.4).

Κινητικές μετρήσεις σε αντιδραστήρα Batch:

$t \text{ (sec)}$	$C_A \text{ (mol/cm}^3\text{)}$
$t_0=0$	$C_{A,0}$
t_1	$C_{A,1}$
t_2	$C_{A,2}$
t_3	$C_{A,3}$
.	.
.	.



ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ:

- 1. Διαφορική Μέθοδος:** Διαφόριση κινητικών δεδομένων $\rightarrow$ σύγκριση με τις αρχικές διαφορικές εξισώσεις ρυθμού
- 1. Ολοκληρωματική μέθοδος:** Κινητικά δεδομένα ως έχουν $\rightarrow$ σύγκριση με ολοκληρωμένες εξισώσεις ρυθμού.

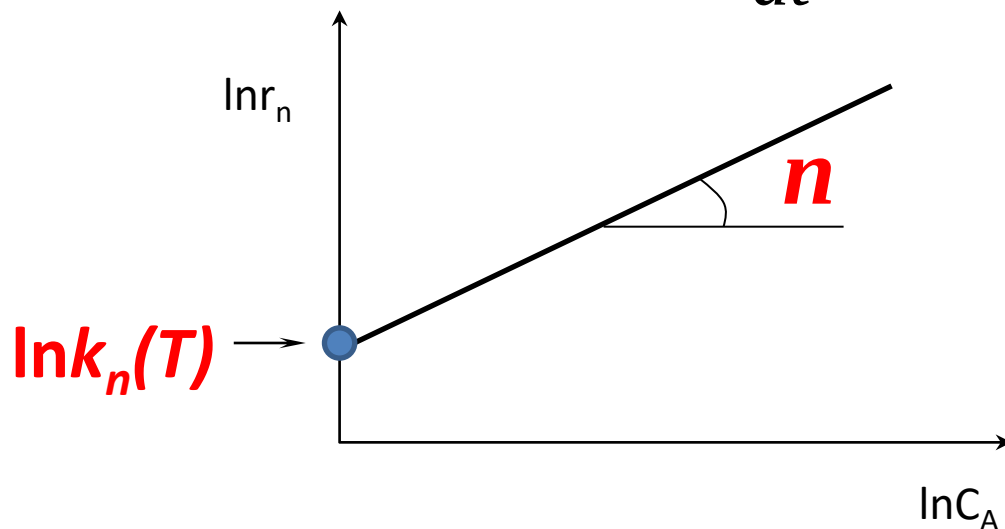
1. ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Ας εξετάσουμε αρχικά την απλή περίπτωση μιας αντίδρασης *n*-οστής τάξης της μορφής: $A \xrightarrow{r_n} B$

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2: διαφόριση των κινητικών πειραματικών μετρήσεων

<i>t</i>	<i>C_A</i>	→	<i>Δt</i>	<i>ΔC_A</i>	<i>r_A</i> = - <i>ΔC_A</i> / <i>Δt</i>
<i>t</i> ₀ =0	<i>C_{A,0}</i>		<i>t</i> ₁ - <i>t</i> ₀	<i>C_{A,1}</i> - <i>C_{A,0}</i>	-(<i>C_{A,1}</i> - <i>C_{A,0}</i>)/(<i>t</i> ₁ - <i>t</i> ₀)
<i>t</i> ₁	<i>C_{A,1}</i>		<i>t</i> ₂ - <i>t</i> ₁	<i>C_{A,2}</i> - <i>C_{A,1}</i>	-(<i>C_{A,2}</i> - <i>C_{A,1}</i>)/(<i>t</i> ₂ - <i>t</i> ₁)
<i>t</i> ₂	<i>C_{A,2}</i>		<i>t</i> ₃ - <i>t</i> ₂	<i>C_{A,3}</i> - <i>C_{A,2}</i>	-(<i>C_{A,3}</i> - <i>C_{A,2}</i>)/(<i>t</i> ₃ - <i>t</i> ₂)
<i>t</i> ₃	<i>C_{A,3}</i>		<i>t</i> ₄ - <i>t</i> ₃	<i>C_{A,4}</i> - <i>C_{A,3}</i>	-(<i>C_{A,4}</i> - <i>C_{A,3}</i>)/(<i>t</i> ₄ - <i>t</i> ₃)
<i>t</i> ₄	<i>C_{A,4}</i>		.	.	.
.	.		.	.	.

$$r_n = k_n(T)C_A^n \Rightarrow \ln r_n = \ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k_n(T) + n \ln C_A$$

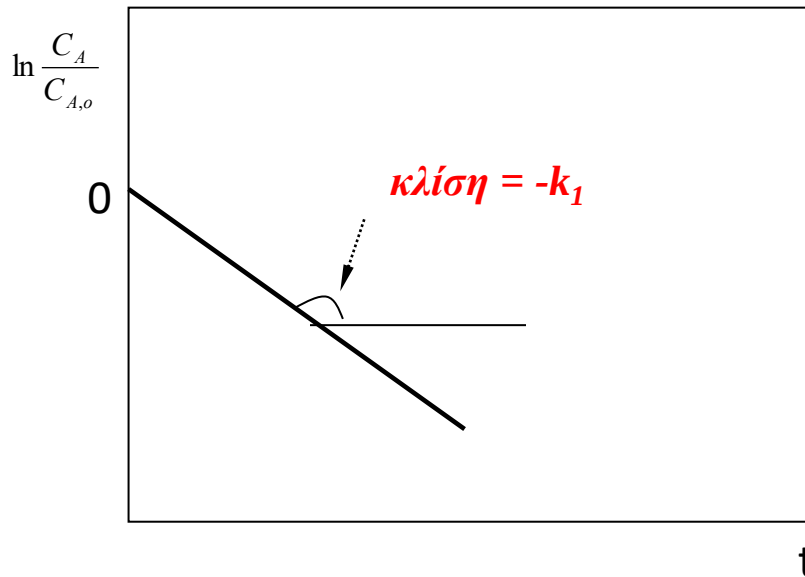


2. ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Γενική έκφραση ρυθμού: $r_i = \pm \frac{dC_i}{dt} = k(T)C_1^{n_1}C_2^{n_2}...C_r^{n_r}$

Πχ Αντίδραση α' τάξης: $r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \rightarrow \text{Ολοκλήρωση} \rightarrow$

$$\ln C_A = \ln C_{A,o} - k_1 t \quad \text{ή} \quad C_A = C_{A,o} e^{-k_1 t} \quad \text{ή} \quad \ln \frac{C_A}{C_{A,o}} = -k_1 t$$



$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A,o}} + k_2 t \text{ σχεδιάζω } \frac{1}{C_A} \text{ vs } t$$

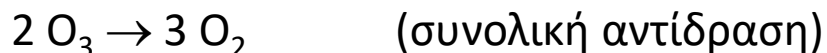


Αντίδραση n' τάξης (n≠1): $-\frac{dC_A}{dt} = k_n C_A^n \rightarrow \frac{C_{A,o}^{-n+1} - C_A^{-n+1}}{(-n+1)} = k_n t$ πχ $n=2 \rightarrow \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A,o}} = k_2 t$

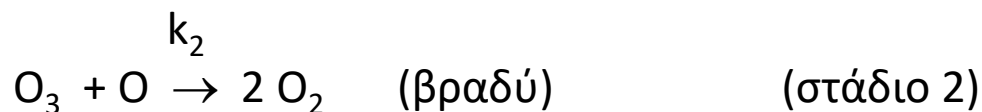
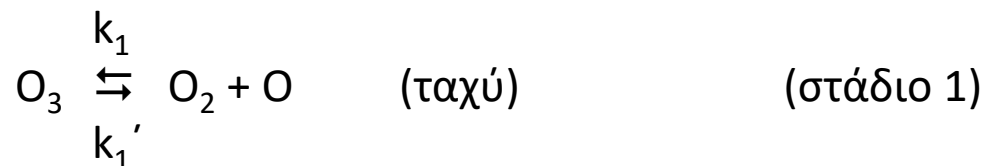
Κινητικές εξισώσεις από τον μηχανισμό των αντιδράσεων

Μηχανισμός → (μονοσήμαντα) → κινητική εξίσωση

Παράδειγμα την αντίδραση διάσπασης του όζοντος:



η οποία θεωρείται ότι γίνεται μέσω του παρακάτω μηχανισμού:



Για Βραδύ στάδιο: $r = k_2[\text{O}_3][\text{O}]$

Για όλα τα ταχεία στάδια υφίσταται ισορροπία: $k_1[\text{O}_3] = k_1'[\text{O}_2][\text{O}]$

Στάδιο 2 ισορροπίας: $K_1 = \frac{k_1}{k_1'} = \frac{[O_2][O]}{[O_3]}$ → το λύνουμε ως προς το άγνωστο $[O]$ →

→ αντικαθιστούμε το $[O]$ στην εξίσωση του βραδέως σταδίου $r = \dots \rightarrow$

$$r = -\frac{d[O_3]}{dt} = k_2 K_1 \frac{[O_3]^2}{[O_2]} = k_\phi [O_3]^2 [O_2]^{-1} \quad , \quad k_\phi = k_2 K_1$$

Ανάλυση της k_ϕ :

$$k_\phi = k_2 K_1 = [k_{2,o} \exp(-E_2 / RT)][K_{1,o} \exp(-\Delta H_1^o / RT)] = k_o \exp[-(E_2 + \Delta H_1^o) / RT]$$

$$E_\phi = E_2 + \Delta H_1^o$$

Εάν $E_\phi > 0$ η αντίδραση θα παρουσιάζει αύξηση ρυθμού ως προς την θερμοκρασία

Εάν $E_\phi < 0$ η αντίδραση θα παρουσιάζει **μείωση (!!!)** ρυθμού ως προς την θερμοκρασία

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

1. Είναι πολύπλοκες στον μηχανισμό τους (πολλά βήματα).
2. Ανάλογα με τον μηχανισμό μέσω του οποίου χωρούν, έχουν ταξινομηθεί κυρίως σε δυο μεγάλες κατηγορίες:
 - **Αντιδράσεις τύπου Eley-Rideal (ER)**
 - **Αντιδράσεις τύπου Langmuir-Hinshelwood (LH).**
3. **Κάλυψη αντιδρώντος (ϑ_A):** ποσοστό της επιφάνειας που είναι καλυμμένο με A
4. **Ελεύθερες ενεργές θέσεις στην επιφάνεια:** ϑ_v

Αν θεωρήσουμε την αντίδραση $A + B \rightarrow \Gamma$, τότε στην επιφάνεια θα συνυπάρχουν ροφημένα είδη A, B, Γ και ελεύθερες θέσεις με καλύψεις ϑ_A , ϑ_B , ϑ_Γ , ϑ_v και θα ισχύει:

$$\vartheta_A + \vartheta_B + \vartheta_\Gamma + \vartheta_v = 1 \quad (\text{Ισοζύγιο ενεργών θέσεων της επιφάνειας})$$

Πρότυπο Langmuir-Hinshelwood (LH)	Στάδιο αντίδρασης	Πρότυπο Eley-Rideal (ER)
$A(g) + X1 \rightleftharpoons A-X1$ $B(g) + X2 \rightleftharpoons B-X2$	ρόφηση	$A(g) + X1 \rightleftharpoons A-X1$
$A-X1 + B-X2 \rightleftharpoons \Gamma-X1 + X2$	Επιφανειακή αντίδραση	$A-X1 + B(g) \rightleftharpoons \Gamma-X1$
$\Gamma-X1 \rightleftharpoons \Gamma(g) + X1$	εκρόφηση	$\Gamma-X1 \rightleftharpoons \Gamma(g) + X1$
$A(g) + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g)$	Συνολική αντίδραση	$A(g) + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g)$

Παράδειγμα ανάλυσης αντίδρασης τύπου LH (με $X1=X2=X$)
και **βραδύ** στάδιο την Επιφανειακή αντίδραση

Πρότυπο LH, $X1=X2=X$	εξισώσεις
$A(g) + X \rightleftharpoons A-X$ (ισορροπία)	$K_{\rho,A} P_A \theta_v = k_{\varepsilon,A} \theta_A \Rightarrow \theta_A = K_A P_A \theta_v, (K_A = k_{\rho,A} / k_{\varepsilon,A})$
$B(g) + X \rightleftharpoons B-X$ (ισορροπία)	$k_{\rho,B} P_B \theta_v = k_{\varepsilon,B} \theta_B \Rightarrow \theta_B = K_B P_B \theta_v, (K_B = k_{\rho,B} / k_{\varepsilon,B})$
$A-X + B-X \rightleftharpoons \Gamma-X + X$ (βραδύ)	$r = k_s \theta_A \theta_B - k_s' \theta_\Gamma \theta_v$
$\Gamma-X \rightleftharpoons \Gamma(g) + X$ (ισορροπία)	$k_{\varepsilon,\Gamma} \theta_\Gamma = k_{\rho,\Gamma} P_\Gamma \theta_v \Rightarrow \theta_\Gamma = K_\Gamma P_\Gamma \theta_v, (K_\Gamma = k_{\rho,\Gamma} / k_{\varepsilon,\Gamma})$
$A(g) + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g)$	

Από ισοζύγιο ενεργών θέσεων:

$$1 = \theta_A + \theta_B + \theta_\Gamma + \theta_v \Rightarrow \theta_v (K_A P_A + K_B P_B + K_\Gamma P_\Gamma + 1) \Rightarrow \theta_v = \frac{1}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_\Gamma P_\Gamma}$$

Από το βραδύ στάδιο:

$$r = k_s \theta_A \theta_B - k_s' \theta_\Gamma \theta_v = k_s K_A P_A \theta_v \cdot K_B P_B \theta_v - k_s' K_\Gamma P_\Gamma \theta_v \theta_v \Rightarrow$$

$$r_s = \frac{k_s K_A K_B P_A P_B - k_s' K_\Gamma P_\Gamma}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_\Gamma P_\Gamma)^2}$$

Συνολικές εξισώσεις ρυθμού ετεροκαταλυτικών αντιδράσεων : 11

- (α) 8 από LH: 4 με $X_1 \neq X_2$ και ανάλογα ποιο το βραδύ στάδιο +
4 με $X_1 = X_2$ και ανάλογα ποιο το βραδύ
- (β) 3 από ER: ανάλογα ποιο είναι το βραδύ στάδιο.

Παράγονται όλες με τον τρόπο που αναδείξαμε παραπάνω