

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ**Εξισώσεις συγκέντρωσης-χρόνου για μονόδρομες αντιδράσεις****ΧΡΟΝΟΣ ΗΜΙ-ΖΩΗΣ ($t_{1/2}$)**

Ως χρόνος ημιζωής, $t_{1/2}$, ορίζεται ο χρόνος που απαιτείται ώστε το μισό της αρχικής συγκέντρωσης του A να έχει αντιδράσει, δηλ.

$t_{1/2}$ αντιστοιχεί στον χρόνο όπου $C_A(t_{1/2}) = C_{A0} / 2$

A → προϊόντα

Αν η αντίδραση είναι μηδενικής τάξης: $t_{1/2} = C_{A0}/2k$

Αν η αντίδραση είναι πρώτης τάξης: $t_{1/2} = \ln 2/k$

Αν η αντίδραση είναι δεύτερης τάξης:

(I) **A+A→προϊόντα** $t_{1/2} = 1/(kC_{A0})$

(II) **aA+bB→προϊόντα** $t_{1/2} = (a/b)/(kC_{A0})$

$C_{A0}/C_{B0}=a/b$

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ**Εξισώσεις συγκέντρωσης-χρόνου για αντιστρεπτές αντιδράσεις**

Για αντίδραση πρώτης τάξης: $A \xrightleftharpoons[k'_1]{k_1} B$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A - k'_1 \cdot C_B$$



$$\frac{C_A - (C_A)_{ισορ.}}{(C_A)_0 - (C_A)_{ισορ.}} = e^{-k_R \cdot t}$$

$$\text{Όπου: } (C_A)_{ισορ.} = \frac{(C_B)_0 + (C_A)_0}{K+1} \text{ και } k_R = k_1 \frac{K+1}{K}$$

Για αντίδραση δεύτερης τάξης: $A + B \xrightleftharpoons[k'_2]{k_2} C + D$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 \cdot C_A \cdot C_B - k'_2 \cdot C_C \cdot C_D$$



$$\frac{1}{k_2} \frac{dC_C}{dt} = [(C_A)_0 - C_C] \cdot [(C_B)_0 - C_C] - \frac{1}{K} C_C^2 \rightarrow k_2 \cdot q^{1/2} \cdot t = \ln \left[\frac{2 \cdot \gamma \cdot C_C / (\beta - q^{1/2}) + 1}{2 \cdot \gamma \cdot C_C / (\beta + q^{1/2}) + 1} \right]$$

$$\text{Όπου: } C_C = (C_A)_0 - C_A, \quad (C_C)_0 = (C_D)_0 = 0, \quad q = \beta^2 - 4\alpha\gamma$$

$$\alpha = (C_A)_0 \cdot (C_B)_0, \quad \beta = -[(C_A)_0 + (C_B)_0], \quad \gamma = 1 - (1/K)$$

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ**Εξισώσεις συγκέντρωσης-χρόνου για αντιστρεπτές αντιδράσεις****Προσέγγιση αρχικού ρυθμού**

Αν οι πειραματικές μετρήσεις ληφθούν πριν την επέκταση της αντίδρασης οι συγκεντρώσεις των προϊόντων θα είναι μικρές, κάνοντας έτσι αμελητέο το ρυθμό της αντίστροφης αντίδρασης.



Τα πειραματικά αποτελέσματα είναι δυνατό να αναλυθούν παρόμοια με τη περίπτωση που η αντίδραση ήταν μονόδρομη.

Για μη στοιχειώδεις αντιδράσεις οι τιμές της σταθεράς του ρυθμού k που προκύπτουν από πειραματικά αποτελέσματα στις αρχικές συνθήκες είναι δυνατό να διαφέρουν από τις τιμές της k , που λαμβάνονται σε μεταγενέστερα στάδια.

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ**Εξισώσεις συγκέντρωσης-χρόνου****ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΘΕΩΡΙΑΣ ΜΕ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ:**

Η μεταβολή της συγκέντρωσης με το χρόνο προσδιορίζεται από πειραματικά αποτελέσματα και συγκρίνεται με την προτεινόμενη κινητική.

Η σύγκριση μπορεί να γίνει με δύο τρόπους – συγκρίνοντας συγκεντρώσεις ή συγκρίνοντας τον ρυθμό (ή τη σταθερά ρυθμού) της αντίδρασης:

Α' τρόπος - Ολοκληρωτική μέθοδος:

- ✓ Υποθέτουμε κινητική τάξης " n " (π.χ. $n=0, 1, 2, \dots$).
- ✓ Ολοκληρώνουμε τη προτεινόμενη κινητική ώστε να μας δώσει την σχέση:

$$C_A \text{ (ή } X_A) = f(t)$$

- ✓ Σχεδιάζουμε την αντίστοιχη γραφική παράσταση.
- ✓ Συγκρίνουμε με τις τιμές της συγκέντρωσης (ή της μετατροπής) που έχουν μετρηθεί πειραματικά ώστε να διαπιστώσουμε αν η κινητική που έχουμε υποθέσει είναι σωστή.

Αν διαπιστώσουμε ότι η κινητική που έχουμε υποθέσει δεν είναι η σωστή, υποθέτουμε νέα τάξη αντίδρασης και επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία!

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ**Εξισώσεις συγκέντρωσης-χρόνου****ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΘΕΩΡΙΑΣ ΜΕ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ:****Β' τρόπος - Διαφορική μέθοδος:**

- ✓ Υποθέτουμε κινητική τάξης "n" (π.χ. $n=0, 1, 2, \dots$)
- ✓ Διαφόριση των πειραματικών δεδομένων ως προς το χρόνο και επομένως από τις μετρήσεις της συγκέντρωσης δημιουργούμε μετρήσεις του ρυθμού ($r(t_i) = \Delta C_A / \Delta t$).
- ✓ Ακολουθεί η σύγκριση με τον ρυθμό από την προτεινόμενη κινητική.

Εναλλακτικά

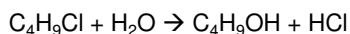
- ✓ Υποθέτουμε κινητική τάξης "n" (π.χ. $n=0, 1, 2, \dots$) και εκφράζουμε τη συγκέντρωση ή τη μετατροπή συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης (και της κινητικής σταθεράς).
- ✓ Υπολογίζουμε τη σταθερά του ρυθμού για κάθε πειραματική μέτρηση.
- ✓ Αν οι τιμές που προκύπτουν είναι ίδιες για κάθε πειραματική μέτρηση τότε η κινητική που έχουμε υποθέσει είναι σωστή.

Ένα γρήγορο τέστ απλών μηχανισμών είναι μέσω πειραμάτων όπου εστιάζουμε στον υπολογισμό του χρόνου ημιζωής.

Αν διαπιστώσουμε ότι η κινητική που έχουμε υποθέσει δεν είναι η σωστή, υποθέτουμε νέα τάξη αντίδρασης και επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία!

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ**Εξισώσεις συγκέντρωσης-χρόνου για μονόδρομες αντιδράσεις****Παράδειγμα 2.4**

Το βουτυλοχλωρίδιο αντιδρά με το H_2O προς βουτυλική αλκοόλη σύμφωνα με τη παρακάτω αντίδραση:

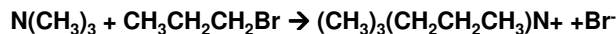


Η αντίδραση πραγματοποιείται σε περίσσεια H_2O . Στο παρακάτω Πίνακα δίνονται πειραματικά αποτελέσματα της συγκέντρωσης του βουτυλοχλωριδίου συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης. Να βρείτε τη τάξη της αντίδρασης και να υπολογίσετε τη σταθερά της.

t(sec)	0	50	100	150	200	300	400	500	800
C_A (mol/m ³)	0.1	0.0905	0.082	0.0741	0.0671	0.0549	0.0448	0.0368	0.02

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ**Εξισώσεις συγκέντρωσης-χρόνου για μονόδρομες αντιδράσεις****Παράδειγμα 2.5**

Η υγρής φάσης αντίδραση:

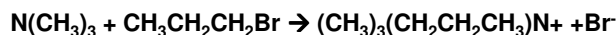


μελετήθηκε σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Η αρχική συγκέντρωση και των δύο αντιδρώντων ήταν η ίδια και ίση με 0.1 mol/l. Να βρεθεί η εξίσωση ρυθμού που ικανοποιεί τα παρακάτω δεδομένα.

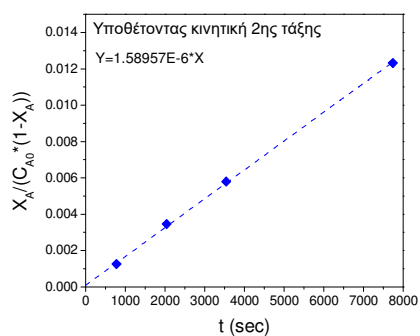
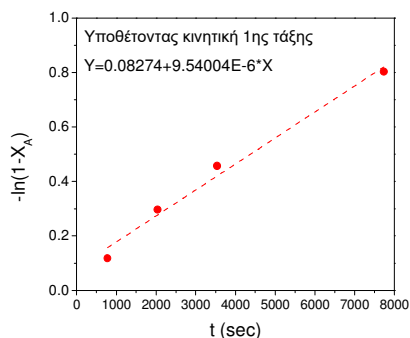
Μέτρηση	t (min)	Μετατροπή
1	13	11.2
2	34	25.7
3	59	36.7
4	120	55.2

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ**Εξισώσεις συγκέντρωσης-χρόνου για μονόδρομες αντιδράσεις****Παράδειγμα 2.5**

Η υγρής φάσης αντίδραση:



μελετήθηκε σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Η αρχική συγκέντρωση και των δύο αντιδρώντων ήταν η ίδια και ίση με 0.1 mol/l. Να βρεθεί η εξίσωση ρυθμού που ικανοποιεί τα παρακάτω δεδομένα.

Σημειώσεις για τη λύση:

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Πολλαπλές αντιδράσεις

Για ένα σύστημα n αντιδράσεων και m χημικών ουσιών:

Τα moles της κάθε ουσίας (N_i) εκφράζονται συναρτήσει των εκτάσεων της κάθε αντίδρασης (ξ_j , $j=1, \dots, n$):

$$N_i = N_{i0} + \sum_{j=1}^n \nu_{j,i} \xi_j$$

Ο συνολικός αριθμός των moles:

$$N_T = N_{T0} + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \nu_{j,i} \xi_j$$

Οι συγκεντρώσεις των χημικών ουσιών

$$C_i = \frac{N_i}{N_T} = \frac{N_{i0} + \sum_{j=1}^n \nu_{j,i} \xi_j}{N_{T0} + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \nu_{j,i} \xi_j}$$

Ο συνολικός ρυθμός παραγωγής της ουσίας A_i :

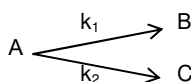
$$r_{Ti} = \sum_{j=1}^n r_{j,i} \quad \text{όπου } r_{j,i} = \nu_{j,i} r_j$$

όπου $r_j = \phi(C_1, C_2, \dots, C_m, T, P)$ είναι ο ρυθμός της αντίδρασης j .

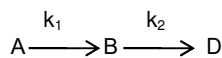
ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Πολύπλοκες αντιδράσεις

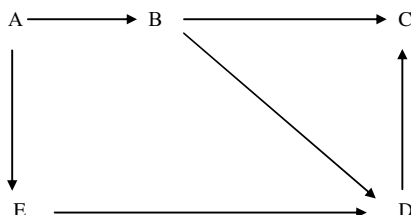
- Παράλληλες :



- Επάλληλες (σε σειρά) :

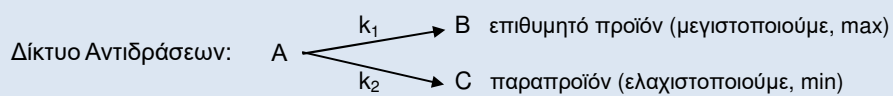


Στην πράξη το «δίκτυο αντιδράσεων» (reaction network) μπορεί να είναι εξαιρετικά πιο πολύπλοκο, π.χ.,



ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Απόδοση και εκλεκτικότητα αντιδράσεων



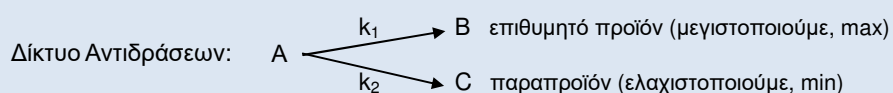
Απόδοση:

Η απόδοση του B ορίζεται ως: $Y_B = C_B / C_{A0}$

και του C ως: $Y_C = C_C / C_{A0}$

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Απόδοση και εκλεκτικότητα αντιδράσεων



Εκλεκτικότητα (selectivity):

Η εκλεκτικότητα ορίζεται συνολικά στο τέλος της αντίδρασης ή σε μία χρονική στιγμή

Ολική (overall) : $S_O = Y_B / Y_C = C_B / C_C$

Σημειακή (point) : $S_P = (dC_B/dt) / (dC_C/dt)$

Στην περίπτωση που έχουμε αντιδράσεις 1ης τάξης, οι ανωτέρω σχέσεις γίνονται:

$$S_P = (dC_B/dt) / (dC_C/dt) = k_1 C_A / k_2 C_A = k_1 / k_2$$

$$S_O = Y_B / Y_C = C_B / C_C = [k_1 / (k_1 + k_2) * (C_{A0} - C_A)] / [k_2 / (k_1 + k_2) * (C_{A0} - C_A)] = k_1 / k_2$$

Διαπιστώνουμε ότι για αυτήν την (ειδική) περίπτωση $S_P = S_O$.