

CHEM-C3220 - Kemiallinen dynamikka

Syksy 2020

Lasse Murtomäki

lasse.murtomaki@aalto.fi

Huone C221a



Aalto-yliopisto
Kemian tekniikan
korkeakoulu

Kurssimateriaali:

- Engel, T., Reid, P., Physical Chemistry, 3rd. ed., Pearson, 2013.
- Luentokalvot

**Mikä hyvänsä kirja, jonka kannessa lukee
'Physical Chemistry', sopii!**

Luennot to 13-15 ja pe 10-12
Laskuharjoitukset ke 8-10

Kurssin sisältö (alustava):

Luento 1

- ainetase, substantiaalinen derivaatta
- tasapaino, vakiotila, siirtymätila (transientti)

Luento 2

- diffuusio: vakiotila, ajasta riippuvainen

Luento 3

- diffuusio: 2D, 3D, ratkaisu numeerisesti (Comsol Multiphysics)

Luento 4

- sähkönkuljetus, johtokyky, Nernst-Planck-yhtälö

Luento 5

- heikot elektrolyytit: ioniparit, ionikonstituentit

Luento 6

- reaktioyhtälö, reaktion kertaluku

Luento 7

- reaktioyhtälön ratkaisu, nopeutta rajoittava vaihe, vakiotilaoletus

Luento 8

- reaktiomekanismit lähtien alkeisreaktioista, usea samanaikainen reaktio

Luento 9

- Katalyyysi, Arrheniuksen yhtälö, absoluuttisten reaktionopeuksien teoria

Luento 10

- kineettinen kaasuteoria

Luento 11

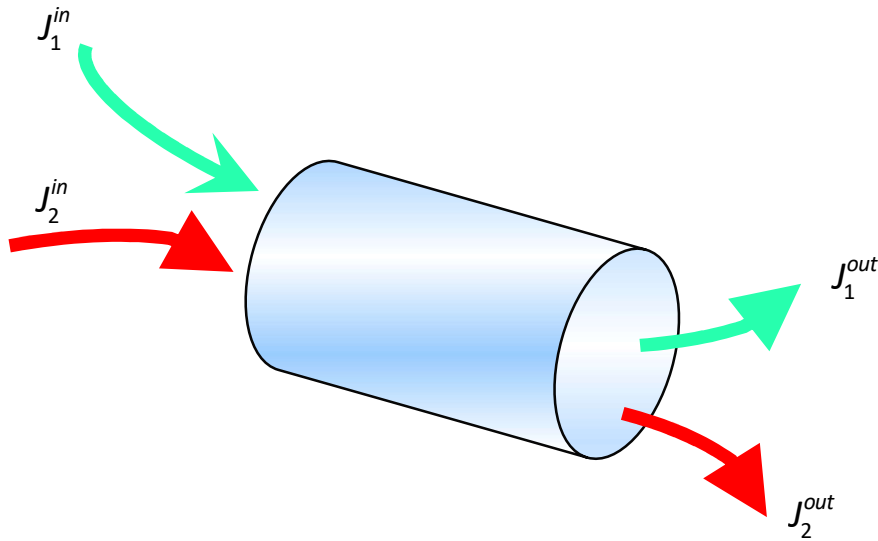
- Reaktion ja kuljetuksen kytkeytyminen, oskilloivat reaktiot (Belousov-Zabotinsky), Lotka-Volterra (prey-predator), bakteerikasvun dynamiikka (resurssien rajoittama kasvu)

Luento 12

- kertaus

Dynamiikka = systeemissä tapahtuvat muutokset

Ainetase: Muutos = input – output
(sisään) – (ulos)



Muutos tasealueessa tapahtuu

- reaktioiden
- adsorption tms. kautta. Massa ei voi hävitä (paitsi ydinreaktioissa).

Vastaavat taseet voidaan kirjoittaa

- sähkövarauksille (muutos $\equiv 0$)
- lämmölle
- liikemäärälle (momentum)
- jne.

Ainetase matemaattisesti:

$$\text{muutos} = \frac{\partial n_i}{\partial t} = (J_i^{\text{out}} - J_i^{\text{in}}) A$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot J_i + \sum_k \nu_{ki} r_k \quad \text{lokaali tase}$$

Selkokielellä:

Muutos on summa virtausten (J_i) muutoksista ja reaktioista (+ adsorptiosta); ν_{ik} on aineen i stoikiometrinen kerroin reaktiossa k (r_k). Se on negatiivinen reaktion lähtöaineelle ja positiivinen reaktion tuotteille.

Yleensä $-\nabla \cdot J_i = D_i \nabla^2 c_i$ kun kuljetus tapahtuu vain diffuusiolla.

Ilman reaktioita ainetaseesta tulee Fickin 2. laki: $\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 c_i$.

Ilman kuljetusta (ideaalinen sekoitus) saadaan "reaktioyhtälö" $\frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_k \nu_{ki} r_k$.

Suhteellinen nopeus = substantiaallinen derivaatta

Kappaleen nopeus ilmoitetaan suhteessa johonkin kiintopisteeseen. Samoin on kemiassa: molekyyli voi liikkua suhteessa liuokseen ja laboratorion kiinteään koordinaatistoon. Matemaattisesti tämä ilmaistaan substantiaalisen derivaatan avulla, jota havainnollistaa alla olevan junavertaus. Radan varressa seisova näkee junassa kävelijän nopeuden summana kävelynopeudesta ja junan nopeudesta.

Kirjoitamme molekyylin virtauksen (mol/cm²s) seuraavasti:

$$J_i = J_i^H + c_i \vec{v} = c_i \vec{v}_i$$

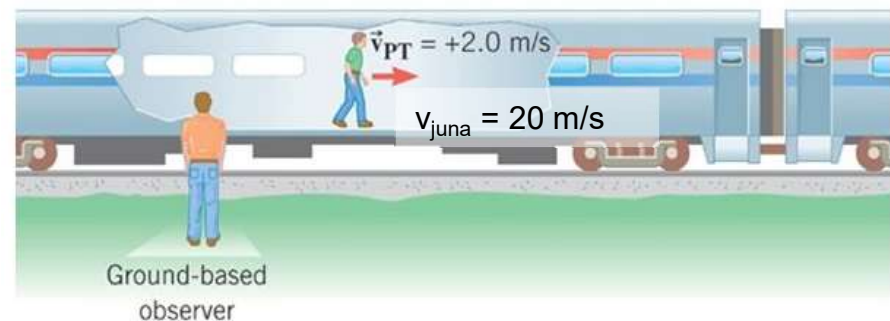
$$\frac{Dc_i}{Dt} = \nabla c_i \cdot \vec{v} + \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right)$$

$$\frac{Dc_i}{Dt} = -\nabla \cdot J_i^H + \sum_k \nu_{ki} r_k$$

J_i^H = vuo liuottimen suhteen (ns. Hittorffin referenssi)
 \vec{v} = liuottimen nopeus

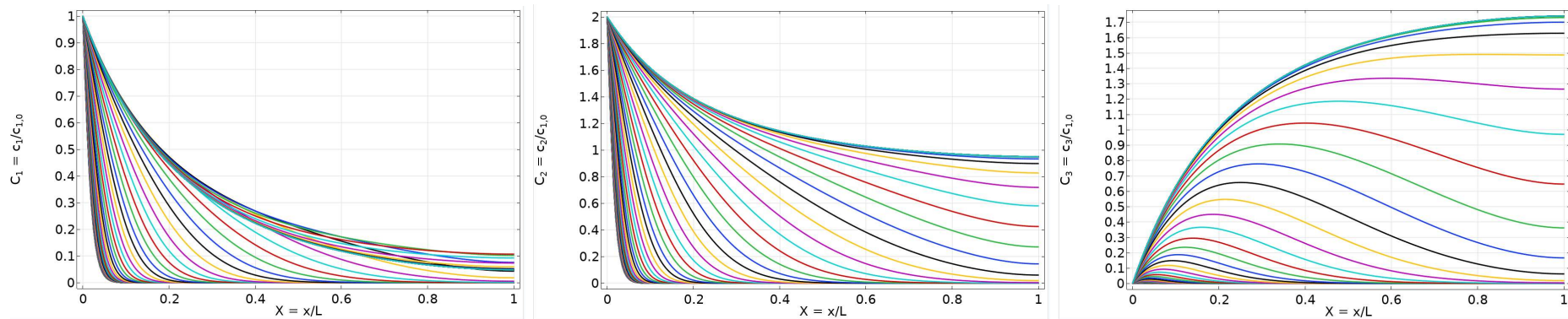
Substantiaallinen derivaatta kuvaa muutosta liuotin-
virtauksen suhteen.

Ainetase



Käytännössä mittaukset tehdään lähes aina laboriokoordinaateissa.

Esimerkki: Putkireaktoriin, jonka pituus on L , syötetään aineet A ja B jotka reagoivat: $A + B \rightarrow 2C$. Liuoksen virtausnopeus on $v = 5$ ja reaktion nopeusvakio $k = 25$, $[A]_{in} = 1$, $[B]_{in} = 2$ ja $[C]_{in} = 0$ (kaikki muuttujat dimensiottomia).



Yllä dimensiottomat konsentraatiot laskettuna numeerisesti Comsolin avulla. Konsentraatioprofiilit ovat diffuusion, konvektion ja reaktion yhteistuloksia. Tällaiset ongelmat ovat hyvin vaativia laskea, joten keskitymme jatkossa joko puhtaaseen aineensiirtoon tai reaktiokinetiikkaan. Niiden yhdistäminen saattaa tuottaa hyvin mielenkiintoisia ilmiöitä, joihin viitataan kurssin lopuksi.

Kemiallinen systeemi voi olla

- tasapainossa
- vakiotilassa
- siirtymätilassa (transientti)

Tasapainossa reaktioiden nettonopeus = 0, eikä aineensiirtoa tapahdu:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial c_i}{\partial x} = \frac{\partial c_i}{\partial y} = \frac{\partial c_i}{\partial z} = 0 \quad ; \quad J_i = 0$$

Vakiotilassa reaktiot tapahtuvat vakionopeudella, ja myös aineensiirto tapahtuu vakionopeudella:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0 \quad ; \quad c_i = c_i(x, y, z) \quad ; \quad \int_s J_i dS = \text{vuo} = \text{vakio} \quad J_i = \text{vuotiheys (mol/cm}^2\text{s)}$$

Siirtymätilassa aineiden konsentraatiot ja vuot muuttuvat sekä ajan että paikan funktiona:

$$c_i = c_i(x, y, z, t) \quad ; \quad J_i = J_i(x, y, z, t)$$

Kun analysoimme reaktiokinetiikka, jätämme konsentraatioiden paikkariippuvuuden pois, mikä toteutetaan sekoittamalla liuosta riittävän voimakkaasti, jottei paikallisia konsentraatioeroja pääse syntymään. Sekoitus onkin kemiantekniikan keskeisiä kysymyksiä, mutta emme puutu siihen tällä kurssilla, vaan jätetään se kemian laite-tekniikalle.

Ainetaseen hyödyntäminen, ts. kokonaismassa ei voi muuttua, on välttämätöntä reaktioita analysoitaessa. Jatketaan esimerkillä $A + B \rightarrow 2C$. Reaktionopeus r on yhtä kuin A:n ja B:n häviämisenopeus:

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt}$$

Koska C:tä syntyy kaksi moolia yhtä A:n tai B:n moolia kohti, ainetaseesta saadaan

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{dc_C}{dt} \Leftrightarrow \frac{dc_C}{dt} = -2 \frac{dc_A}{dt} = -2 \frac{dc_B}{dt}$$

C:n muodostumisnopeus on siis kaksinkertainen A:n ja B:n häviämisenopeuteen.

Yleisesti ottaen reaktion $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_D D + \nu_E E$ nopeus lausutaan stoikiometristen kertoimien ν_j avulla seuraavasti:

$$r = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{\nu_D} \frac{dc_D}{dt} = \frac{1}{\nu_E} \frac{dc_E}{dt}$$

Jos aine A osallistuu useaan samanaikaiseen reaktioon

$$\frac{dc_A}{dt} = \sum_k \nu_{A,k} r_k$$

jossa $\nu_{A,k}$ on A:n stoikiometrinen kerroin reaktiossa k , negatiivinen lähtöaineena ja positiivinen tuotteena. Tällaiset systeemit ovat harvoin laskettavissa analyytisesti, vaan tarvitaan numeerisia apuneuvoja; tähän palataan luennolla 8.

Mallireaktiomme $A + B \rightarrow 2C$ ainetaseesta saadaan myös:

$$\left. \begin{array}{l} c_A = c_A^0 - x \\ c_B = c_B^0 - x \\ c_C = 2x \end{array} \right\} \Rightarrow r = \frac{dx}{dt}$$

x on kullakin ajan hetkellä jo reagoanut ainemäärä (= konsentraatio jos tilavuus pysyy vakiona). Tätä ominaisuutta tullaan hyödyntämään runsaasti reaktiokinetiikan analysoinnissa, koska ongelmassa on näin vain yksi muuttuja, x .

Sähkökemiallisille reaktioille pätee myös **elektroneutraalisuusehto**, joka sanoo että sähkövarausten summa on aina nolla:

$$\sum_k z_k c_k = 0$$

jossa z_k on molekyylin k varausluku.

Koska reaktiossamme A:ta ja B:tä kuluu samaa vauhtia, reaktio loppuu kun jompikumpi on loppunut. C:tä pystyy siis syntymään kaksi kertaa rajoittavan reagenssin määrän verran. Jos esim. $c_A < c_B$, $c_{C,max} = 2 \cdot c_A$, eikä B:n määrällä ole lopputulokseen vaikutusta. Mutta kuten tullaan myöhemmin näkemään, B:n määrällä on vaikutusta siihen kuinka nopeasti lopputulokseen päädytään.

Ammoniakin poltto on kuuluisa esimerkki kompleksisesta reaktiosta. Bruttoreaktio (engl. net reaction!) on



Jos happea on ylimäärin, typpimonoksidia syntyy yhtä paljon kuin mitä ammoniakkia oli alun perin (tai ylimäärä happi reagoi edelleen NO:n kanssa NO₂:ksi). Mutta jos ammoniakkia onkin vaikka 100 mol, mutta happea vain 50 mol, kuinka paljon typpimonoksidia syntyy? (Siis periaatteessa, koska jokin toinen reaktio olisi tällöin myös jälleen mahdollinen.)

Ainetaseiden tarkastelu on siis välttämätöntä reaktioita analysoitaessa.

Reaktiot ovat joko homogeenisia tai heterogeenisiä. Homogeeninen reaktio tapahtuu kaikkialla liuoksessa samanaikaisesti ja samalla nopeudella, mikäli sekoitus on riittävän hyvää. Heterogeeninen reaktion tapahtuu vain faasirajalla, tyypillisesti kiinteä-neste-rajapinnalla. Kaikki sähkökemialliset reaktiot ovat heterogeenisiä ja tapahtuvat elektrodin (tai esim. solukalvon) pinnalla. Toinen esimerkki heterogeenisistä reaktioista on heterogeeninen katalyysi.

Reaktion tyypillä on perustavanlaatuinen merkitys systeemin dynamiikan kuvaukseen. Homogeenireaktiot esiintyvät ainetaseessa ts. kineettinen yhtälö on em. muotoa

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_k \nu_{ki} r_k.$$

Heterogeeniset reaktiot eivät esiinny itse yhtälössä, vaan sen **reunaehtona**. Jos kuljetus tapahtuu diffuusiolla, on probleeman asettelu seuraavanlainen:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 c_i \quad ; \quad D_i (\nabla c_i)_s = \sum_k \nu_{ki} r_k \quad \text{'s' = surface}$$

Heterogeeniset reaktiot siis kytkeytyvät kuljetukseen, joten niiden analyysi on huomattavasti vaikeampaa kuin homogeenireaktioiden, joten emme tällä kurssilla käsittele niitä syvällisesti, vaan muutaman yksinkertaisen esimerkin avulla. Sähkökemian kursseilla asiaan perehdytään läheisesti.

Koska heterogeeninen reaktio tapahtuu vain pinnalla, on aineiden syntymis- tai häviämisenopeus alhainen verrattuna homogeenireaktioihin. Esimerkki: Sinkkiä tuotetaan Kokkolassa n. 300.000 tn/v elektrolyysin avulla. Faradayn laki sanoo, että

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{M_i} \frac{dm_i}{dt} = \frac{\nu_i I}{z_i F}$$

Niinpä voidaan laskea että $I = \frac{2 \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ kg} \cdot 96500 \text{ As/mol}}{0,0654 \text{ kg/mol} \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600 \text{ s}} \approx 2,8 \cdot 10^7 \text{ A}$ ($\nu_i = 1$, $z_i = 2$).

Prosessia ajetaan virrantiheydellä 400-600 A/m², joten tarvittava elektrodien pinta-ala on luokkaa 60.000 m² (olettaen 90% virtahyötysuhde).



Kuparielektrolyysi Porissa. Etualalla anodit roikkuvat altaassa korviensa varassa, niiden välissä teräskatodien kuparitanko. Nosturi siirtää altaallista täysikasvuisia katodeja irrotuskoneelle.