

# INHOUD

## 1. INLEIDENDE OPMERKINGEN

1.1. Kinetica	13
1.2. Kinetica versus thermodynamica	13
1.3. De wet van Arrhenius	14
1.4. Botsingstheorie en de 'Theory of Absolute Reaction Rates'	16

## 2. MATHEMATISCHE BESCHRIJVING VAN CHEMISCHE REACTIES

2.1. Definities	17
2.1.1. Chemische reactiesnelheid	17
2.1.2. Reactiesnelheidsconstante	18
2.1.3. Orde	19
2.1.4. Moleculariteit	19
2.1.5. Halfwaardetijd ( $t_{1/2}$ )	19
2.2. Aflopende reacties ( $aA + bB + cC + \dots \xrightarrow{k} pP + qQ + rR + \dots$ )	19
2.2.1. Reacties van de 0 <sup>e</sup> -orde	19
2.2.2. Reacties van de 1 <sup>e</sup> -orde	20
2.2.3. Reacties van de 2 <sup>e</sup> -orde	21
2.2.4. Reacties van de 3 <sup>e</sup> -orde	23
2.2.5. Reacties van de n <sup>e</sup> -orde	25
2.3. Evenwichtsreacties	26
2.3.1. Evenwichtsreacties van de 1 <sup>e</sup> -orde	26
2.3.2. Evenwichtsreacties van de 2 <sup>e</sup> -orde en van gemengde 1 <sup>e</sup> - en 2 <sup>e</sup> -orde	27
2.4. Irreversibele, concurrerende reacties	28
2.4.1. Identieke reactanten, verschillende producten	28
2.4.1.1. Bijzonder geval: $a_1 = a_2 = 1, b_1 = b_2$	29
2.4.1.2. Bijzonder geval: $a_1 = a_2 = 1, b_2 - b_1 = 1$	30
2.4.1.3. Bijzonder geval: $a_1 = a_2 = 1, b_2 - b_1 = 2$	31
2.4.2. Eén gemeenschappelijke reactant	31
2.5. Irreversibele volgreacties	32
2.5.1. Wiskundige uitwerking	32
2.5.2. Weergave van A, B en C als functie van t	33
2.6. Complexe reacties	34
2.6.1. Mogelijke behandelingsmethoden	34
2.6.1.1. Zoeken naar de snelheidsbepalende stap (pen)	34
2.6.1.2. Principe van Bodenstein	35
2.6.2. Enkele speciale complexe reactiemodellen	36
2.6.2.1. Ketenreacties	36
2.6.2.2. Irreversibele volgreacties met dezelfde k-waarden	36
2.6.2.3. Driehoeksreacties (monomoleculair)	37
2.6.3. Chemische oscillaties	39
2.6.3.1. Het model van Lotka-Volterra	39
2.6.3.2. De Brusselator	41
2.6.3.3. De vergelijking van Nitzan	42

### 3. KINETISCH ONDERZOEK NAAR DE KENGETALLEN VAN EEN REACTIE

3.1. Inleiding	48
3.2. Bepaling van de orde en de snelheidsconstante	48
3.2.1. Integratiemethode	48
3.2.2. Differentiële methode	49
3.2.2.1. Bepaling van de orde aan het begin van een reactie, $n_0$	50
3.2.2.2. Bepaling van de orde tijdens het verloop van een reactie, $n_t$	50
3.2.2.3. Verschil tussen $n_0$ en $n_t$	51
3.2.2.4. Voorbereiding tot een eenvoudige snelheidsvergelijking	51
3.2.3. Fractiewaardetijd-methode	52
3.2.3.1. Definities	52
3.2.3.2. Methode van Ostwald-Noyes	52
3.2.3.3. Variant op de methode Ostwald-Noyes	53
3.2.3.4. Voor- en nadelen van de fractiewaardetijd-methode	53
3.2.4. Methode van de dimensieloze parameters of methode volgens Powell	53
3.3. Bepaling van activeringsenergie en frequentiefactor	55
3.4. Experimentele meetmethoden	56
3.4.1. Chemische analysemethoden	56
3.4.2. Fysische meetmethoden	56
3.4.3. Verband tussen concentratie en fysische grootheid	56
3.4.4. Methode volgens Guggenheim	57
3.4.5. Methode volgens Kezdy, Swinbourne & Mangelsdorf	58
3.4.6. Methode van Tobey	58
3.4.7. Iteratieve methoden	59
3.5. Opheldering van een reactiemechanisme	59
3.6. Reactoren	61
3.6.1. Inleiding	61
3.6.2. De Batchreactor	61
3.6.3. De ideale buisreactor	62
3.6.4. De geroerde tankreactor	62

### 4. THEORETISCHE BEREKENING VAN DE SNELHEID VAN EEN ELEMENTAIRE REACTIE

4.1. Inleiding	64
4.2. De vergelijking van Arrhenius	65
4.3. De botsingstheorie, toegepast op homogene gasfase reacties	66
4.4. De theorie van de unimoleculaire gasfase reacties	69
4.5. Het mechanisme van de ontleding van $N_2O_5$	73
4.6. De transition state theorie	75
4.6.1. Inleiding	75
4.6.2. De ortho-para waterstof conversie en de reactie tussen deuteriumatomen en waterstofmoleculen	75
4.6.3. Het potentiële energie-oppervlak	77
4.6.4. Het volledige potentiële-energie-oppervlak	81
4.6.5. Analogon-proef van nadering $H \rightarrow H_2$	83

4.6.6.	Statistisch-thermodynamische berekening van reactiesnelheden	84
4.6.7.	Andere formuleringen van de snelheidsvergelijking volgens Eyring	88
4.6.8.	De transmissiecoëfficiënt $\kappa$	89
4.6.9.	Afleiding van de formule voor de reactiesnelheid volgens de botsingstheorie uit de formule van Eyring	90
4.6.10.	Thermodynamische formulering van reactiesnelheden	90
4.6.10.1.	De activeringsenthalpie	90
4.6.10.2.	De activeringsentropie	92
4.6.11.	Nabeschouwing over de theorie van Eyring	95
<b>5. REACTIES IN OPLOSSING</b>		
5.1.	Inleiding	97
5.2.	De snelheid van door diffusie gecontroleerde reacties	99
5.3.	Reacties tussen ionen	101
5.3.1.	Het (primaire) zouteffect	102
5.3.2.	Secundaire zouteffect	104
5.4.	Invloed van het oplosmiddel	105
5.5.	Reacties onder verhoogde druk	106
5.6.	Theorie van ligand substitutie reacties	108
5.6.1.	Het gesolvateerde metaalion	108
5.6.2.	Stoichiometrische mechanismen, A-, D- en I-reacties	110
5.6.3.	De reactie van $\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ met monodentaat liganden	113
5.7.	Moderne experimentele methoden voor de bestudering van snelle reacties in oplossing	114
5.7.1.	Inleiding	114
5.7.2.	Pseudo-snelle methoden	116
5.7.2.1.	Verlaging van temperatuur of concentratie	116
5.7.2.2.	Meting van evenwichtsconstante en van de snelheid van de teruggaande reactie	117
5.7.2.3.	Competitiemethoden	117
5.7.3.	Flowmethoden	117
5.7.3.1.	Inleiding	117
5.7.3.2.	De stopped-flowmethode	119
5.7.4.	Relaxatiemethoden	120
5.7.4.1.	De relaxatietijd	120
<b>6. RADICAALREACTIES</b>		
6.1.	Theorie	123
6.1.1.	Inleiding	123
6.1.2.	Mechanisme radicaal-reacties	123
6.1.2.1.	Algemeen mechanisme	123
6.1.2.2.	Branching	126
6.1.2.3.	Beïnvloeding van de reactiesnelheid	128
6.1.2.4.	Verband tussen activeringsenergie en reactie-enthalpie	130
6.2.	Uitgewerkte voorbeelden	130
6.2.1.	Fosgeensynthese	130

6.2.2.	De halogeen-waterstof reacties	132
6.2.2.1.	De waterstof-halogeen reacties	135
6.2.3.	Ontledingsreacties van organische stoffen	136
6.2.4.	De knalgasreactie	140
6.3.	Fotochemische reacties	143
6.3.1	Inleiding	143
6.3.2.	Eigenschappen van fotochemische reacties	143
6.3.3.	Berekening van de energie bij absorptie	144
6.3.4.	Mogelijke fotochemische processen	144
6.3.5.	Fotochemische efficiëntie	145
6.3.6.	Fotosensitisatie	146
6.3.7.	Invloed van de temperatuur	146
6.4.	Polymerisatie reacties	146
6.4.1.	Inleiding	146
6.4.2.	Polyadditie	150
6.4.3.	Polycondensatie	155
6.5.	Complexe reacties in vloeistof	157
<b>7.</b>	<b>ALGEMENE KATALYSE THEORIE EN HOMOGENE KATALYSE</b>	
7.1.	Inleiding	159
7.1.1.	Manieren om de snelheid van een reactie te vergroten	159
7.1.2.	De invloed van een katalysator op de activeringsenergie	160
7.2.	Eigenschappen en definities van katalytische processen	161
7.2.1.	Definitie	161
7.2.2.	Algemene eigenschappen van katalyse	161
7.3.	Homogene katalyse	165
7.3.1.	Zuur-base katalyse	165
7.3.2.	Autokatalyse in homogeen milieu	167
7.3.3.	Enzymgekatalyseerde reacties	169
7.3.4.	Homogene katalyse met metaal-organische complexen	170
7.3.4.1.	Inleiding	170
7.3.4.2.	Belangrijkste gerealiseerde processen	170
7.3.4.3.	De kinetiek van de in 7.3.4.2 genoemde processen	171
7.4.	Voorbeeld van homogene katalyse in de gasfase	172
<b>8.</b>	<b>HETEROGENE KATALYSE</b>	
8.1.	Inleiding	175
8.2.	Voorbeelden van industriële heterogeen katalytische processen	175
8.3.	Theorie van de heterogene katalyse	175
8.3.1.	Inleiding	175
8.3.2.	Chemosorptie	176
8.3.3.	Mobiele-, immobiele- en gelocaliseerde adsorptie	178
8.3.4.	Chemosorptie en polykristallijne oppervlakken	179
8.3.5.	Stikstofchemisorptie op verschillende kristalvlakken van ijzer	181
8.3.6.	Het mechanisme en de kinetiek van de ammoniaksynthese	182
8.4.	De adsorptietheorie van Langmuir	182
8.4.1.	Bezwaren tegen de toepassing van de Langmuir formules	183

8.5. De invloed van diffusieremming op de snelheid en selectiviteit van katalytische processen	184
<b>9. HET ONTWIKKELEN VAN REACTIEMODELLEN DOOR MIDDEL VAN WISKUNDIGE MODELLEN</b>	
9.1. Inleiding	188
9.2. Traditionele methoden	188
9.3. Complexe reacties	188
9.3.1. Classificatie	189
9.3.2. Enkele speciale systemen	190
9.3.3. Numerieke integratie	190
9.4 Regressietechnieken	191
9.4.1. Het postuleren van een model	193
9.4.2. Het bepalen van de modelparameters	194
9.4.2.1. De keuze en de evaluering van de experimenten liggen op het gebied van statistiek	194
9.4.2.2. Niet-lineaire regressie	194
9.4.3. Het toetsen van de gevonden parameters	198
9.5. Enige bijzondere berekeningsmethoden	199
9.5.1. De MonteFario methode	199
9.5.2. Stochastische methoden	199
<b>10. STATISTISCHE VERWERKING VAN DE BIJ REACTIEKINETISCHE METINGEN VERKREGEN RESULTATEN</b>	
10.1. Lijst van symbolen	202
10.2. Reactiesnelheidsformules	203
10.3. De invloed van meet- en instelfouten	203
10.4. Methode om een indruk te krijgen van de nauwkeurigheid van een proef, waarbij men rechtstreeks de concentratie meet	204
10.4.1. Introductie van enige begrippen uit de statistiek	204
10.4.2. Bepaling van een betrouwbaarheidsinterval	209
10.4.2.1. Bepaling van de bovengrens $k_1$	210
10.4.2.2. Bepaling van de ondergrens $k_2$	210
10.4.3. Bepaling van het aantal waarnemingen om een van tevoren vastgesteld betrouwbaarheidsinterval te krijgen	212
10.5. Methode om een indruk te krijgen van de nauwkeurigheid van een proef waarbij een fysische grootheid gemeten wordt, die recht evenredig is met de concentratie	213
10.5.1. Inleiding	213
10.5.2. Methode van de kleinste kwadraten	213
10.5.3. Statistische beschouwing van de constanten, gevonden met de methode van de kleinste kwadraten	214
10.5.4. Bepaling van een betrouwbaarheidsinterval	216
10.6. Bepaling van het betrouwbaarheidsinterval van de activeringsenergie	217
10.7. De invloed van het tijdstip van de meting op de nauwkeurigheid	220
10.7.1. Inleiding	220
10.7.2. De invloed op $\sigma_k$ bij eerste-orde reacties	220

10.7.3. De invloed op $\sigma_k$ bij tweede-orde reacties	221
10.8. De invloed van een willekeurige fout in $A_0$ op $k$	222
<b>Appendix. Enkele statistisch-thermodynamische begrippen</b>	213
<b>Lijst van gebruikte symbolen</b>	225
<b>Vraagstukken</b>	228
<b>Antwoorden</b>	249
<b>Trefwoordenlijst</b>	254