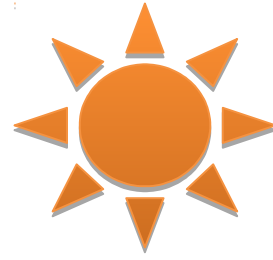


ARRHENIUS IN HET



GEZET

Computersimulatie van een verdelingsevenwicht

- ◆ Fysisch model
- ◆ Formule van Arrhenius
- ◆ Kriskras model
- ◆ Balance model (animatie)

FYSISCH MODEL

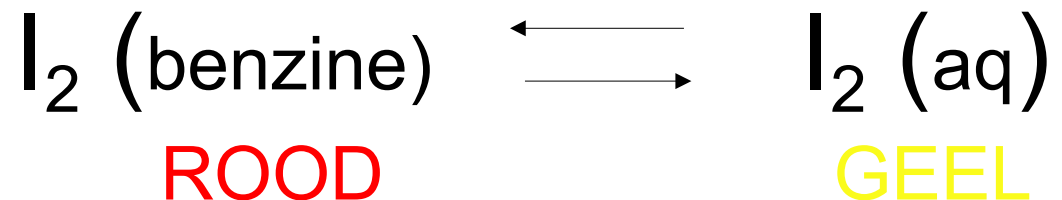
Verdelingsevenwicht



In de chemie komen tegengestelde reacties vaak voor.

In de scheidrecter bevindt zich wasbenzine en water. Twee vloeistoffen die niet met elkaar mengen.

Als er een (paars) kristalletje jood aan toegevoegd wordt, kleurt het water geel en de wasbenzine rood.



FYSISCH MODEL

Verdelingsevenwicht

- Bij dit verdelingsevenwicht lost een derde component (I_2) op in twee andere niet mengbare vloeistoffen: water en benzine.
- De verdeling van de I_2 moleculen komt tot een dynamisch evenwicht: er gaan evenveel moleculen van water naar benzine als omgekeerd.
- De I_2 moleculen kunnen door het grensvlak van het water/benzine heen en weer bewegen.
Dit proces gaat gepaard met een warmte-effect: activeringsenergie (exotherm/endotharm).

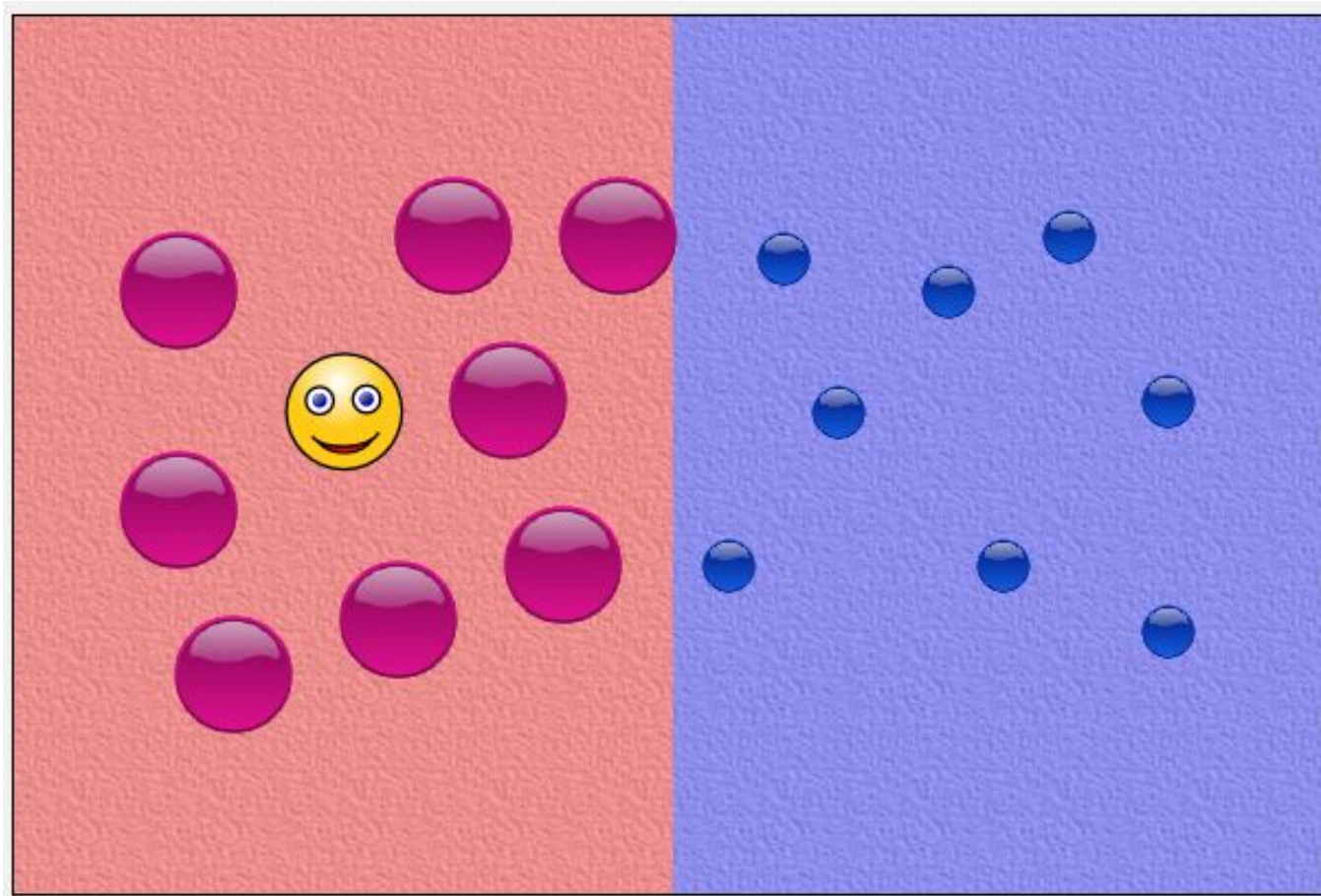
FYSISCH MODEL

Activeringsenergie

Energieprofiel voor deeltje dat grensvlak passeert



FYSISCH MODEL - ANIMATIE



FYSISCH MODEL

Activeringsenergie

- In vloeistof A is het deeltje I_2 omringd (gesolvateerd) door apolaire benzinemoleculen van A.
- In vloeistof B door polaire watermoleculen van B.
- Als het deeltje het grensvlak passeert moet de solvatatie door moleculen A verbroken worden (dat kost E_{a1}) en wordt de solvatatie door moleculen B weer opgebouwd (dat levert E_{a2} op)
- Omgekeerd, als het deeltje van B naar A gaat is het de activeringsenergie E_{a2} die de snelheid bepaalt.

FYSISCH MODEL

Formule van Arrhenius

- De snelheidsconstante k is volgens Arrhenius gelijk aan $A \exp(-E_a/RT)$.
 A staat voor het aantal botsingen per s en de exponentiële factor geeft aan hoeveel (%) daarvan een energie E_a heeft.
- Als de deeltjes minimaal deze energie hebben, bereiken ze de andere kant van het grensvlak.
De eenheid van k is derhalve s^{-1}

FYSISCH MODEL

Formule van Arrhenius en verdelingsevenwicht

deeltje in **A** \longleftrightarrow deeltje in **B**

$$k_{A \rightarrow B} = A_{\text{bots}} \exp(-E_{a,A} / RT)$$

$$k_{B \rightarrow A} = A_{\text{bots}} \exp(-E_{a,B} / RT)$$

$k_{A \rightarrow B}$ komt overeen met de kans dat het deeltje in B terecht komt en $k_{B \rightarrow A}$ met de kans dat het deeltje in A terecht komt

KRISKRAS MODEL

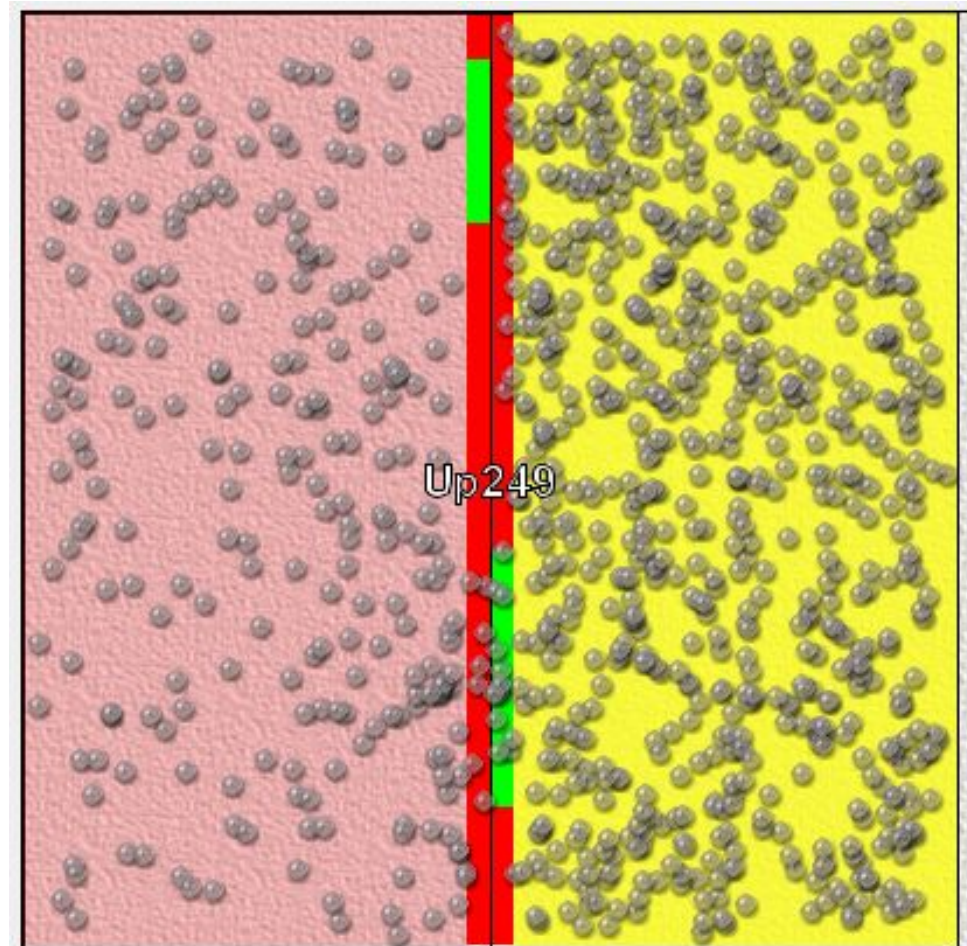
Uitleg simulatie

De twee vloeistoffen komen overeen met de gekleurde rechthoeken.

De deeltjes zijn aangegeven met kleine ronde bolletjes, die kriskras door de gehele ruimte kunnen bewegen..


In de rode middenbalk zijn twee gedeelten groen: daar kunnen de deeltjes doorheen maar wel in één richting: van links alleen naar rechts en van rechts alleen naar links.

Dus eenrichtingsverkeer !



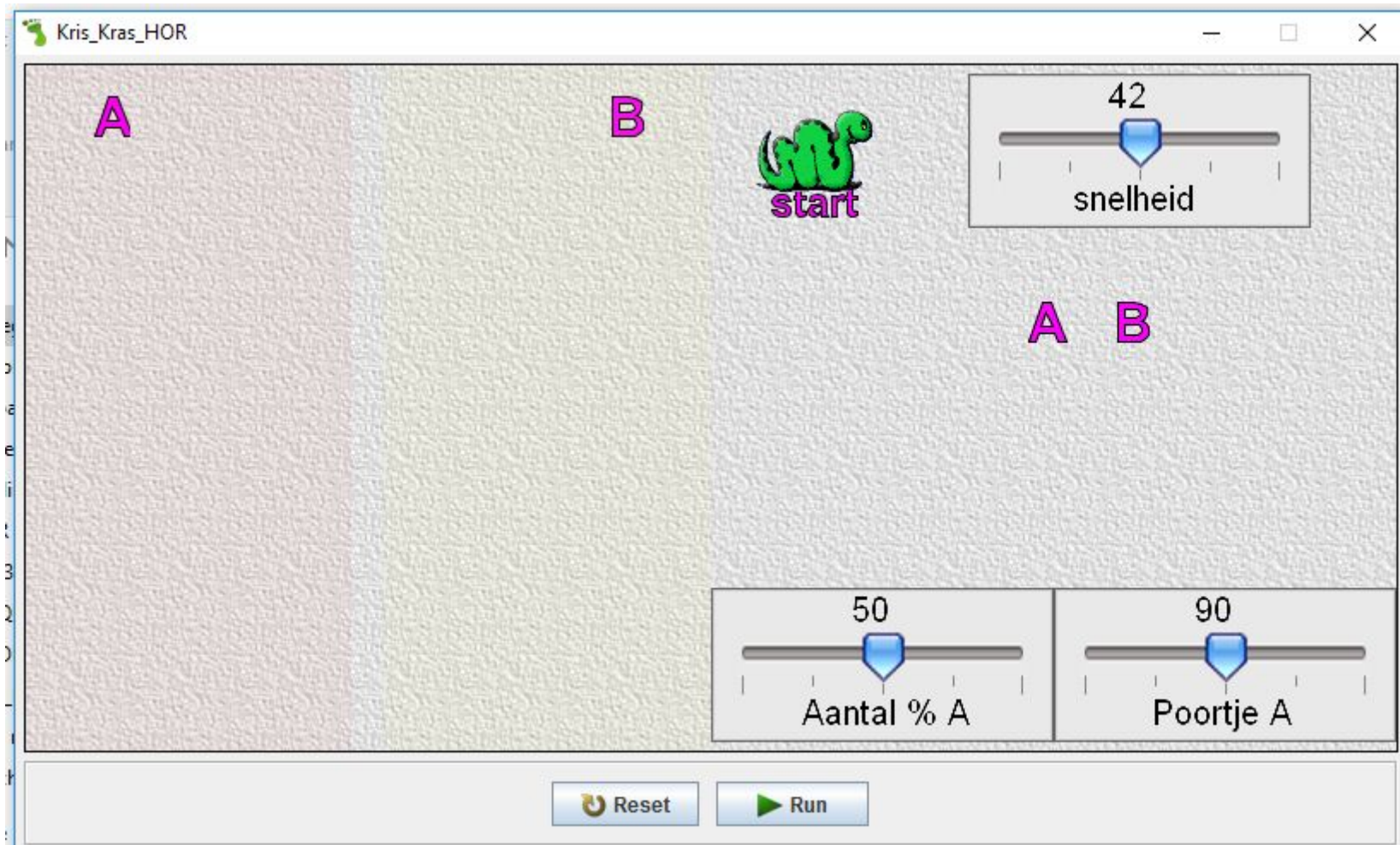
KRISKRAS MODEL

Uitleg begin simulatie

- Start de simulatie op door eerst op  te drukken; dan verschijnen de ruimtes A en B en de poortjes.
- Kies nu met de schuifbalken de (relatieve) grootte van de poortjes en de verdeling van het aantal bolletjes (totaal steeds 1000)
- Druk vervolgens op **start** om de kriskrasbeweging te starten. De snelheid daarvan kun je met de bovenste schuifbalk regelen.

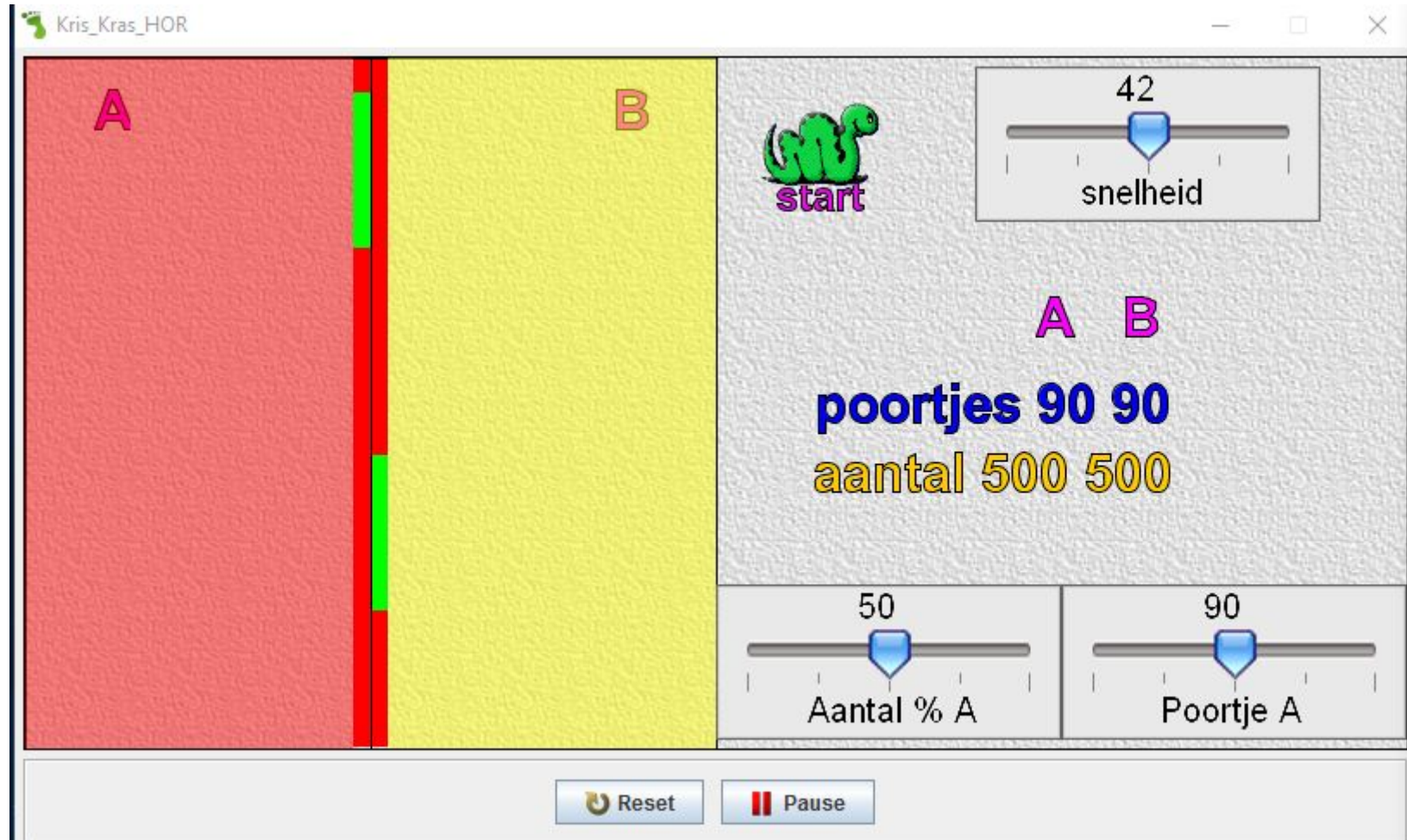
KRISKRAS MODEL

Na opstarten van kris_kras_HOR:



KRISKRAS MODEL

Na indrukken van  :

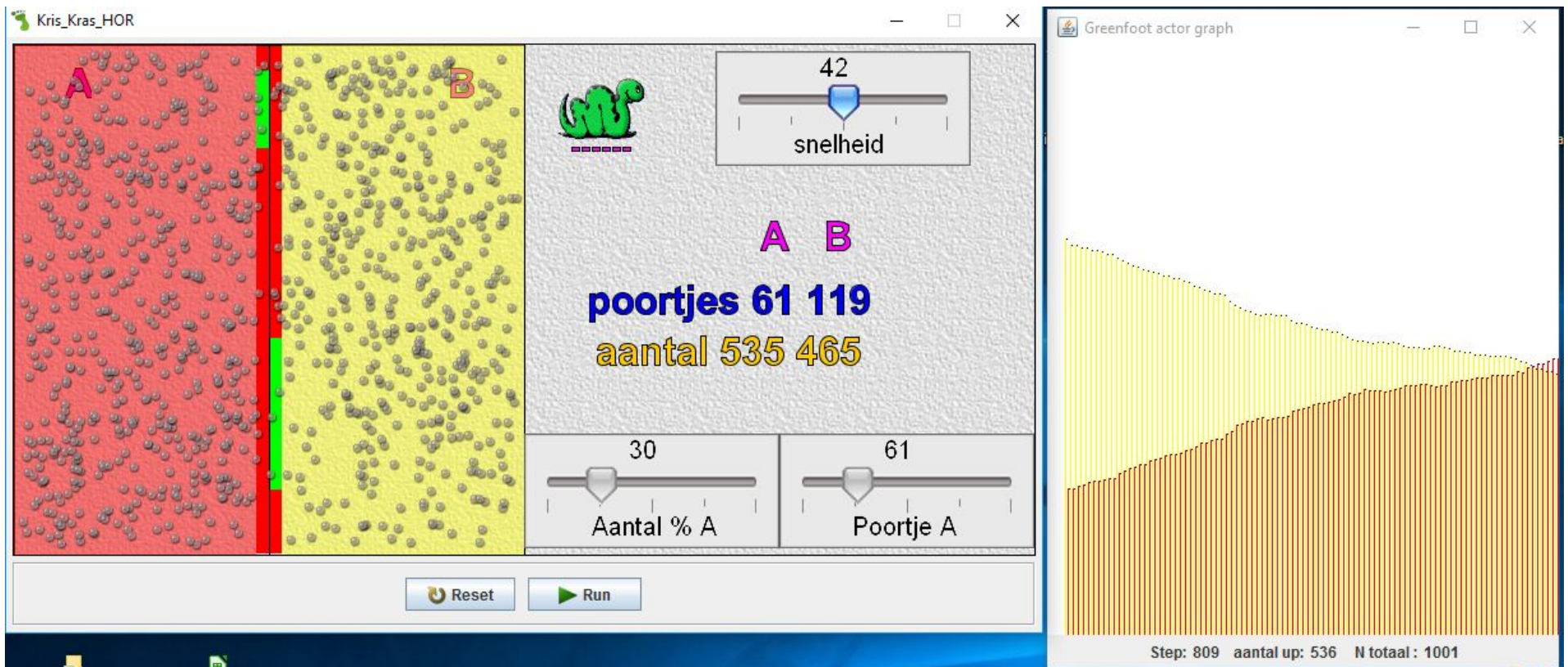


The screenshot shows the Kris_Kras_HOR simulation interface. On the left, a red area labeled 'A' and a yellow area labeled 'B' are separated by a vertical red barrier with a green opening. On the right, a control panel features a green dinosaur icon labeled 'start', a speed slider set to 42 labeled 'snelheid', and two sliders for 'Aantal % A' (set to 50) and 'Poortje A' (set to 90). Below these sliders, the text 'A B poortjes 90 90' and 'aantal 500 500' is displayed. At the bottom, there are 'Reset' and 'Pause' buttons.

KRISKRAS MODEL

Na starten van de beweging

Er verschijnt ook een window waarin het aantal in A (rood) en B (geel) grafisch wordt bijgehouden



KENNISMAKING MET MODEL

Nadere analyse

Onderzoek het gedrag door eerst bijv. de grootte van de poortjes te veranderen (en aantal bolletjes niet); daarna omgekeerd.

Op welk moment zou je willen stoppen met de simulatie en waarom?

Hoe hangt de eindsituatie af van de startwaarden van het aantal bolletjes in A en B?

Heb je een verband opgemerkt tussen de verhouding van de grootte van de poortjes A en B en de verhouding van het aantal bolletjes in A en B bij evenwicht? Zo ja, welk?

KENNISMAKING MET MODEL

Conclusies

Na verloop van tijd ontstaat er een soort evenwicht waarbij de verhouding van het aantal deeltjes in A en B fluctueert of eigenlijk oscilleert.

Als het systeem uit evenwicht raakt keert het vanzelf weer terug; het is net zoiets als een thermostatisch geregelde temperatuur in een ruimte.

Bij een bepaalde keuze van de poortjes A en B ontstaat steeds dezelfde verhouding van het aantal bolletjes in A en B (binnen zekere grenzen)

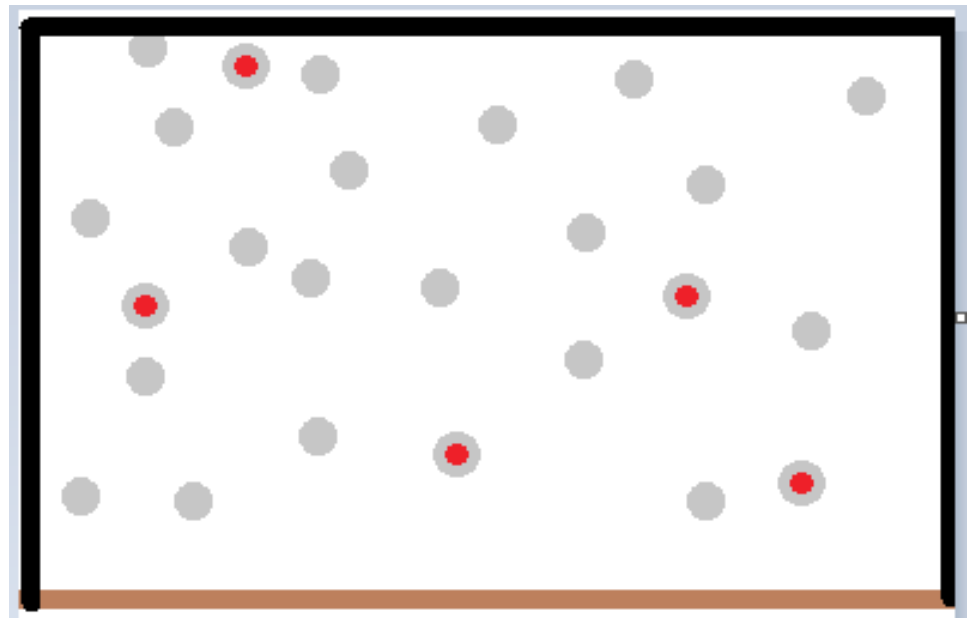
De verhouding van de grootte van de poortjes A en B is omgekeerd evenredig met die van het aantal bolletjes in A en B.

KRISKRAS MODEL

Relatie met activeringsenergie fysisch model

De 5 bolletjes met **rode** vulling zijn deeltjes die voldoende energie hebben om de bruin gekleurde wand/streep te passeren; de 20 grijze bolletjes niet.

Er is dus een kans van $5/25 = 20\%$, dat een **rood** bolletje de bruin gekleurde streep kan passeren.

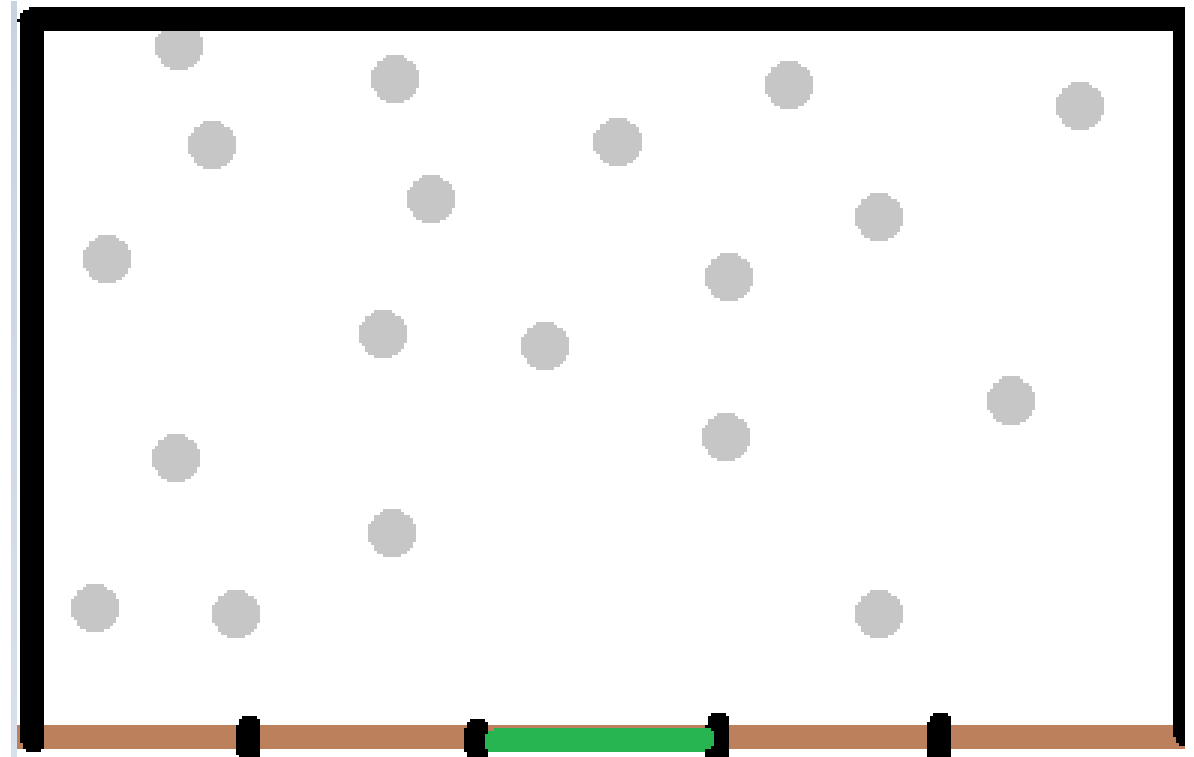


KRISKRAS MODEL

Relatie met activeringsenergie

De grijze kriskras bewegende bolletjes, die tegen de bruin gekleurde onderkant botsen kunnen het groene gedeelte passeren: dit is een gat in de wand ($1/5$ van totale breedte).

Van de 100 botsingen Tegen de wand (willekeurig verdeeld) zullen er $100/5=20$ door het gat gaan.



Er is dus een kans van 20% dat een bolletje het groene gedeelte treft en dus de wand kan passeren.

KRISKRAS MODEL

Relatie activeringsenergie vs. kriskrasmodel

- Er is 'n één-op-één relatie van de fractie deeltjes met een energie boven de activeringsenergie (bijv. 20%) en de relatieve grootte van het poortje (bijv. 20%) in de wand bij het simulatiemodel
- Een hoge activeringsenergie correspondeert met een kleine fractie en dus een klein poortje.
- Een lage activeringsenergie met een grote fractie en dus een groot poortje.

**HET KRISKRAS SIMULATIEMODEL IS EEN GOEDE BASIS VOOR EEN
VERDER ONDERZOEK VAN HET VERDELINGSEVENWICHT**

KRISKRAS MODEL

Kwantitatieve experimenten en theorie

In een [apart intermezzo](#) worden diverse experimenten beschreven, die uitgewerkt worden met gebruik van een spreadsheet-programma.

Daarvoor zijn extra stukjes programma ontwikkeld, waarbij de kwantitatieve gegevens op het scherm worden getoond.

Deze dienen handmatig overgenomen te worden voor verwerking in de spreadsheet.

KRISKRAS MODEL

Kwantitatieve experimenten en theorie

De basis formule waarvan gebruik gemaakt wordt, is:

$$\Delta N = k N$$

ΔN : aantal bolletjes dat per stap (tijdseenheid) naar de andere kant gaat;

k : de fractie of het percentage dat kan passeren;

N : het aantal bolletjes in ruimte A of B op dat moment.

In wiskundige termen staat hier een differentiaalvergelijking:

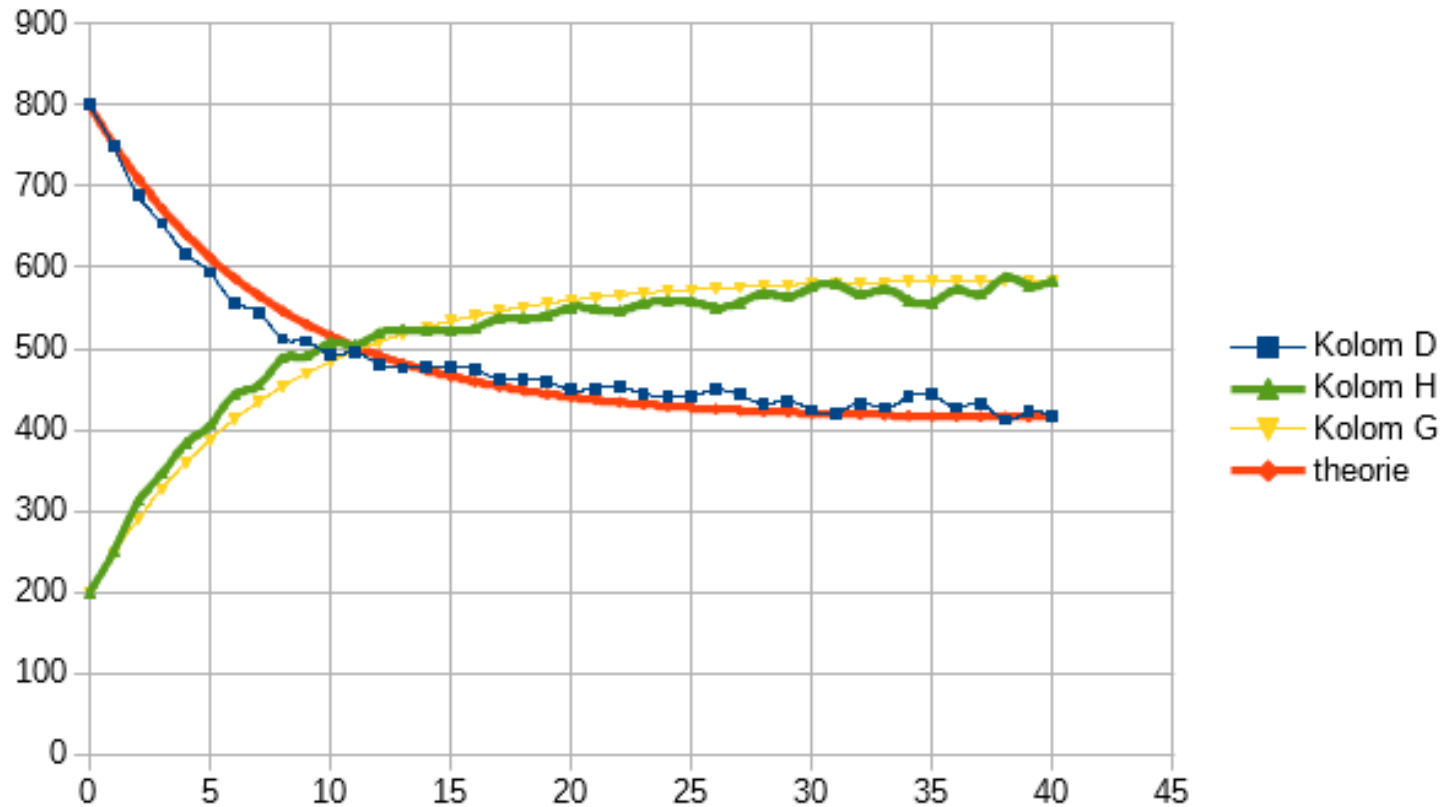
$$\partial N(t)/\partial t = k N(t) , \text{ die veel voorkomt.}$$

De oplossing daarvan is een e-macht: $N(t) = N_0 \exp(kt)$

KRISKRAS MODEL

Resultaten experimenten

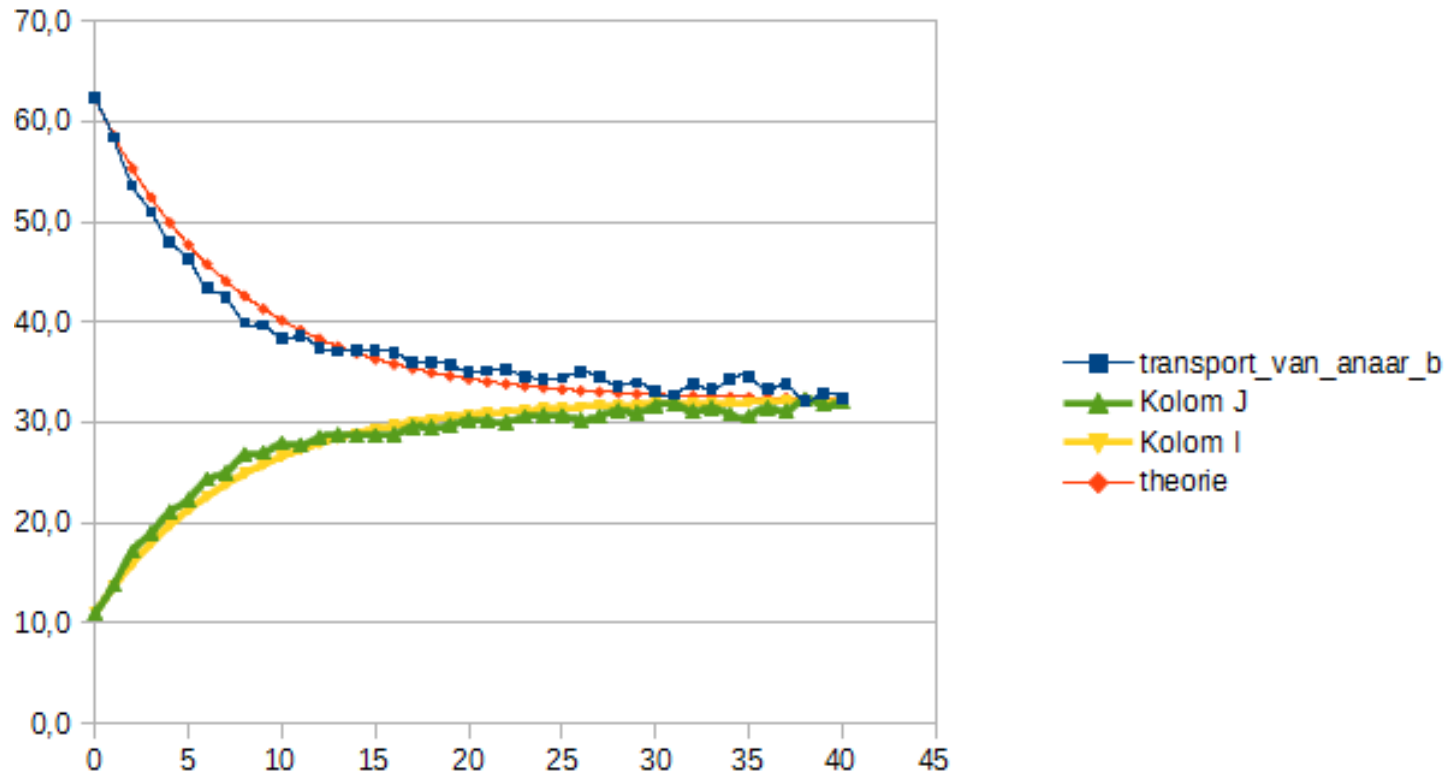
$N_a(s)$ en $N_b(s)$



KRISKRAS MODEL

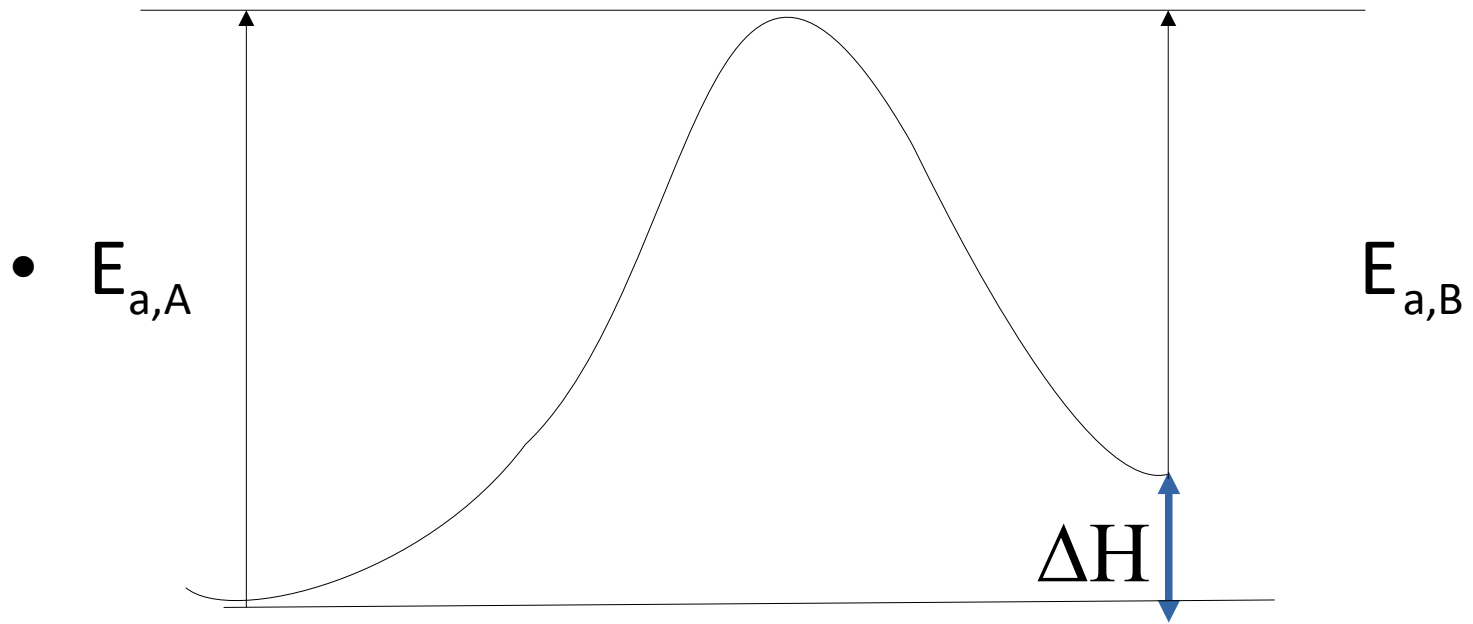
Resultaten experimenten

$\Delta N_a(s)$ en $\Delta N_b(s)$



REACTIEKINETIEK EN THERMODYNAMICA

- *Relatie met ΔH : de reactie warmte*



$$E_{a,A} - E_{a,B} = \Delta H$$

REACTIEKINETIEK en THERMODYNAMICA

- Uit de thermo weten we dat voor een evenwicht geldt:
- $RT \ln K_{ev} = -\Delta G^0 \approx -\Delta H^0$
- *en met Arrhenius*

$$k_{A \rightarrow B} = A_{bots} \exp(-E_{a,A} / RT)$$

$$k_{B \rightarrow A} = A_{bots} \exp(-E_{a,B} / RT)$$



- $k_{A \rightarrow B} / k_{B \rightarrow A} = \exp((-E_{a,A} + E_{a,B}) / RT) = \exp(-(E_{a,A} - E_{a,B}) / RT)$
- $k_{A \rightarrow B} / k_{B \rightarrow A} = \exp(-\Delta H^0 / RT)$
- $\ln(k_{A \rightarrow B} / k_{B \rightarrow A}) = -\Delta H^0 / RT = \ln K_{ev}$

REACTIEKINETIEK en THERMODYNAMICA

- Conclusie :

- $\ln(k_{A \rightarrow B} / k_{B \rightarrow A}) = \ln K_{ev}$ dus $k_{A \rightarrow B} / k_{B \rightarrow A} = K_{ev}$



- Bij evenwicht is $K_{ev} = Q$ (reactiequotient) = N_B / N_A

$$= k_{A \rightarrow B} / k_{B \rightarrow A}$$

- waarbij N_B het aantal deeltjes in B is en N_A in A.

BALANCE MODEL (*animatie*)

deeltje in A \rightleftharpoons *deeltje in B*

Voor 200 800 start

Tijdens -x +x deeltje van
van A \rightarrow B

Na 200-x 800+x $Q=K_{ev}$

Dus $(800+x)/(200-x)=K_{ev}$: de voorwaarde voor
evenwicht

BALANCE MODEL (*animatie*)

- In de animatie verdwijnen er bolletjes uit A en komen in B weer tevoorschijn
- Dat gaat net zo lang door totdat de verhouding gelijk is aan K_{ev}
- Dan veranderen de hoeveelheden niet meer!
- Het is eigenlijk een soort numerieke oplossing van de evenwichtsvoorwaarde, gevisualiseerd in een animatie

ARRHENIUS IN HET ZONNETJE GEZET

Met dank aan: Suzy Maljaars

Woudschoten,
2 november 2018

*Ontwerp en realisatie:
Ton van den Berg
Oud-docent WUR en HU*

aba.vandenber@gmail.com