

Kinetyka reakcji chemicznych

KINETYKA REAKCJI ZŁOŻONYCH

4.2.1. Reakcje odwracalne

4.2.2. Reakcje równoległe

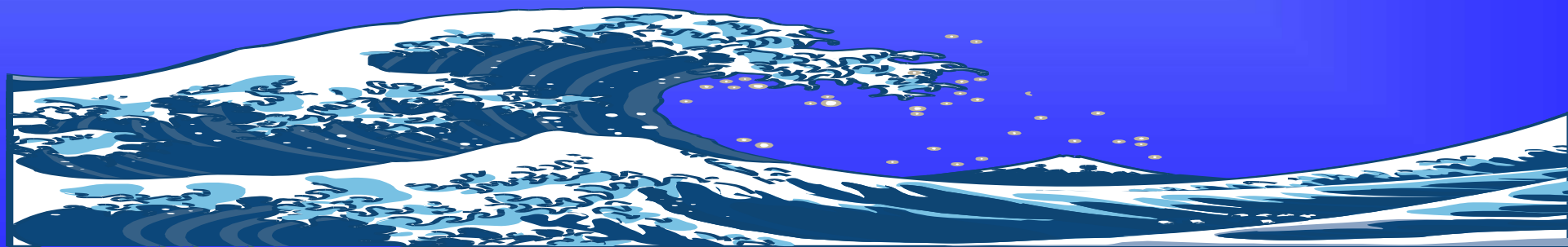
4.2.3. Reakcje następcze

4.2.4. Reakcje łańcuchowe

4.2.5. Interpretacja teoretyczna kinetyki reakcji chemicznych

4.2.6. Teoria zderzeń aktywnych

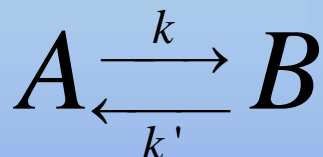
4.2.7. Teoria stanu przejściowego



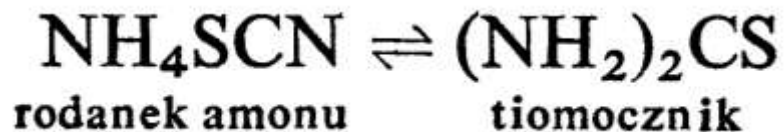
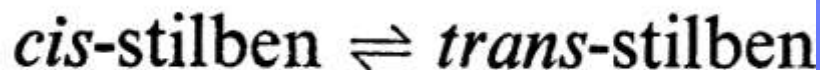
4.7. KINETYKA REAKCJI ZŁOŻONYCH

Reakcje odwracalne

W najprostszym przypadku obie reakcje biegnące w przeciwnych kierunkach są reakcjami pierwszego rzędu, a cały proces daje się przedstawić schematem:



Przykładami mogą być różnorodne reakcje izomeryzacji i przegrupowań wewnątrz cząsteczkowych, np.:



Szybkość reakcji A → B jest proporcjonalna do chwilowego stężenia A

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

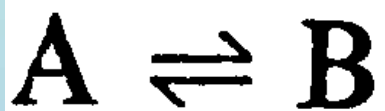
Szybkość reakcji B → A do chwilowego stężenia B i jest równa różnicy szybkości obu reakcji:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] - k'[B]$$

Szybkość wyrażona jako zmiana stężenia produktu:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) - k'x$$

Reakcje odwracalne



Po wycałkowaniu w granicach

od $t = 0$ do t

od $[A] = [A_0]$ do $[A]$

$$c_A = a \cdot \frac{k' + k \cdot e^{-(k+k')t}}{k + k'}$$

W przypadku: $k \gg k'$

$$c_A = a \cdot e^{-kt}$$

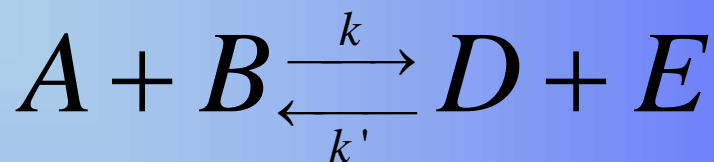
Dla stanu równowagi: $t = \infty$

$$c_A^\infty = a \cdot \frac{k'}{k + k'}$$

$$c_B^\infty = a - c_A^\infty = a \cdot \frac{k}{k + k'}$$

$$\frac{c_B^\infty}{c_A^\infty} = K = \frac{k}{k'} = \text{const}$$

Podobną metodą obliczamy stałe szybkości odwracalnych reakcji innych rzędów.



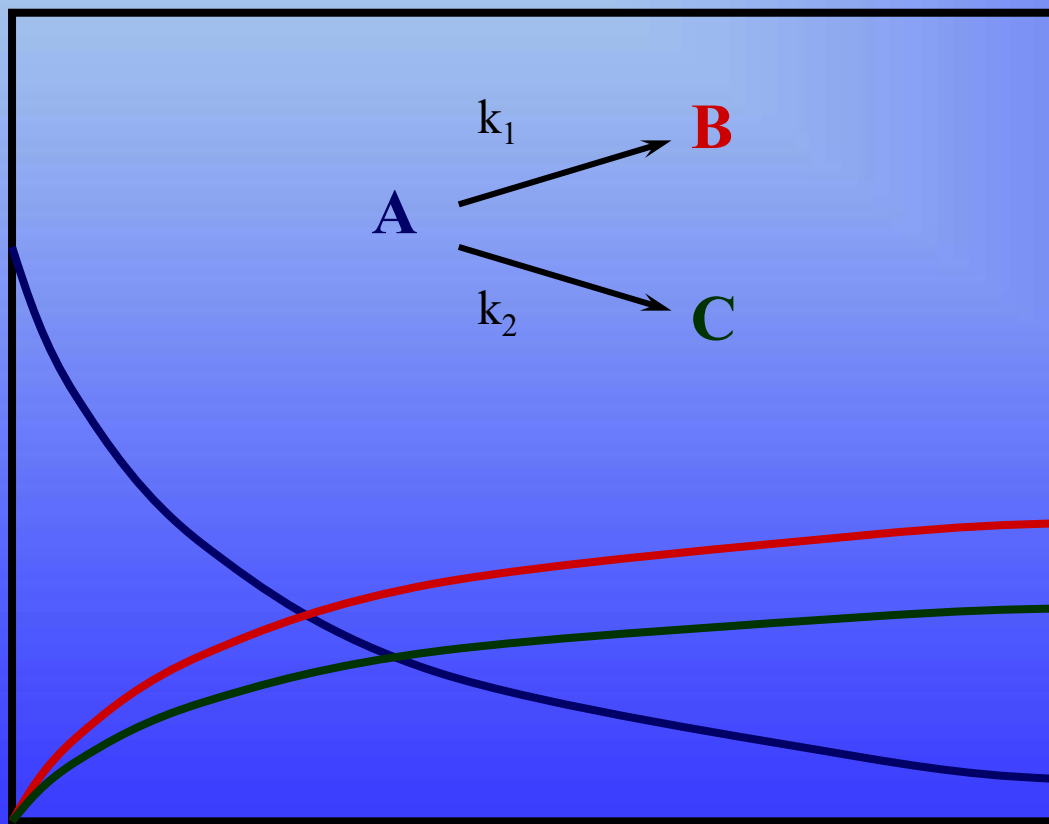
$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2 - k'x^2$$

KINETYKA REAKCJI ZŁOŻONYCH

REAKCJE RÓWNOLEGŁE

Jeśli te same substraty reagują jednocześnie na kilka sposobów dając rozmaite produkty, to mamy do czynienia z reakcjami równoległymi.

Zakładając, że w reakcji bierze udział tylko jeden substrat, który daje w jednokierunkowych reakcjach pierwszego rzędu rozmaite produkty:



$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A]$$
$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]$$
$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A]$$

REAKCJE RÓWNOLEGŁE

Szczegółowe rozwiązanie

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t}$$

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} \left(1 - e^{-(k_1 + k_2)t} \right)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 [A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t}$$

$$[C] = \frac{k_2 [A]_0}{k_2 - k_1} \left(1 - e^{-(k_1 + k_2)t} \right)$$

Przykład złożony

$$-\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3)c_A$$

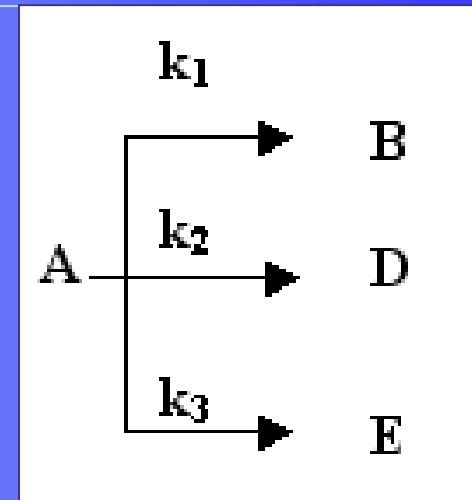
$$k_1 + k_2 + k_3 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{c_A}$$

$$c_A = ae^{-(k_1 + k_2 + k_3)t}$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A$$

$$\frac{dc_D}{dt} = k_2 c_A$$

$$\frac{dc_E}{dt} = k_3 c_A$$



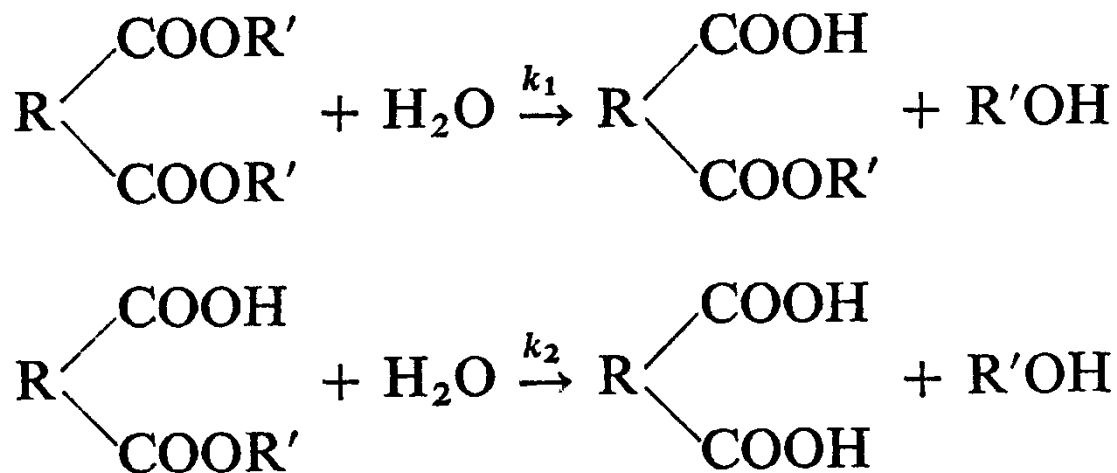
KINETYKA REAKCJI ZŁOŻONYCH

REAKCJE NASTĘPCZE

Jeśli w pewnej reakcji powstaje produkt przejściowy, który wchodzi z kolei w inną reakcję dając inne produkty, to mówimy o reakcjach następczych. W najprostszym przypadku dwu następujących po sobie reakcji pierwszego rzędu:



Przykładem takiej reakcji jest hydroliza estrów kwasów dwukarboksylowych w rozcieńczonym roztworze wodnym, w obecności jonów wodorowych jako katalizatora



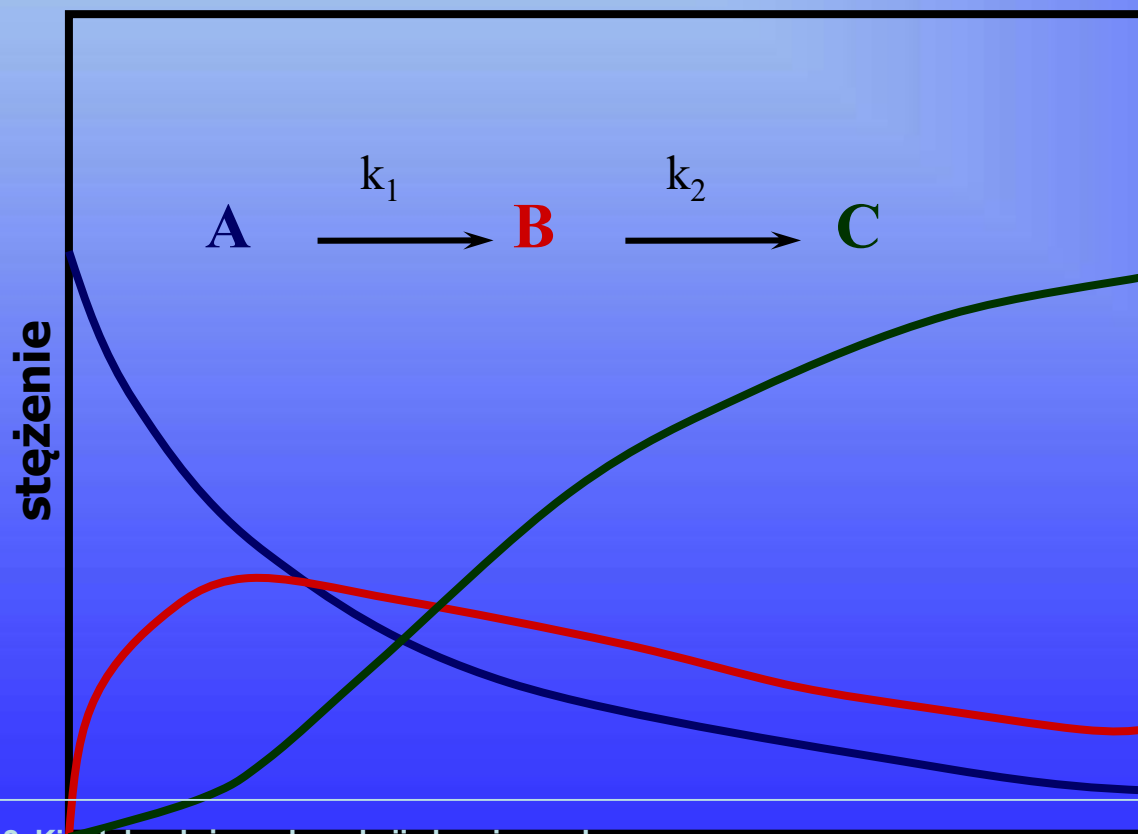
REAKCJE NASTĘPCZE – przypadek reakcji I rzędu

Przyjmijmy, że na początku reakcji ($t = 0$) mamy tylko substancję A o stężeniu a . Szybkość jej zaniku określa znane równanie reakcji pierwszego rzędu:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \quad c_A = a e^{-k_1 t}$$

Substancja C tworzy się kosztem substancji B z szybkością:

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B$$



Wobec tego szybkość powstawania B wyrażona jest równaniem:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B$$

REAKCJE NASTĘPCZE

Szczegółowe rozwiązanie

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

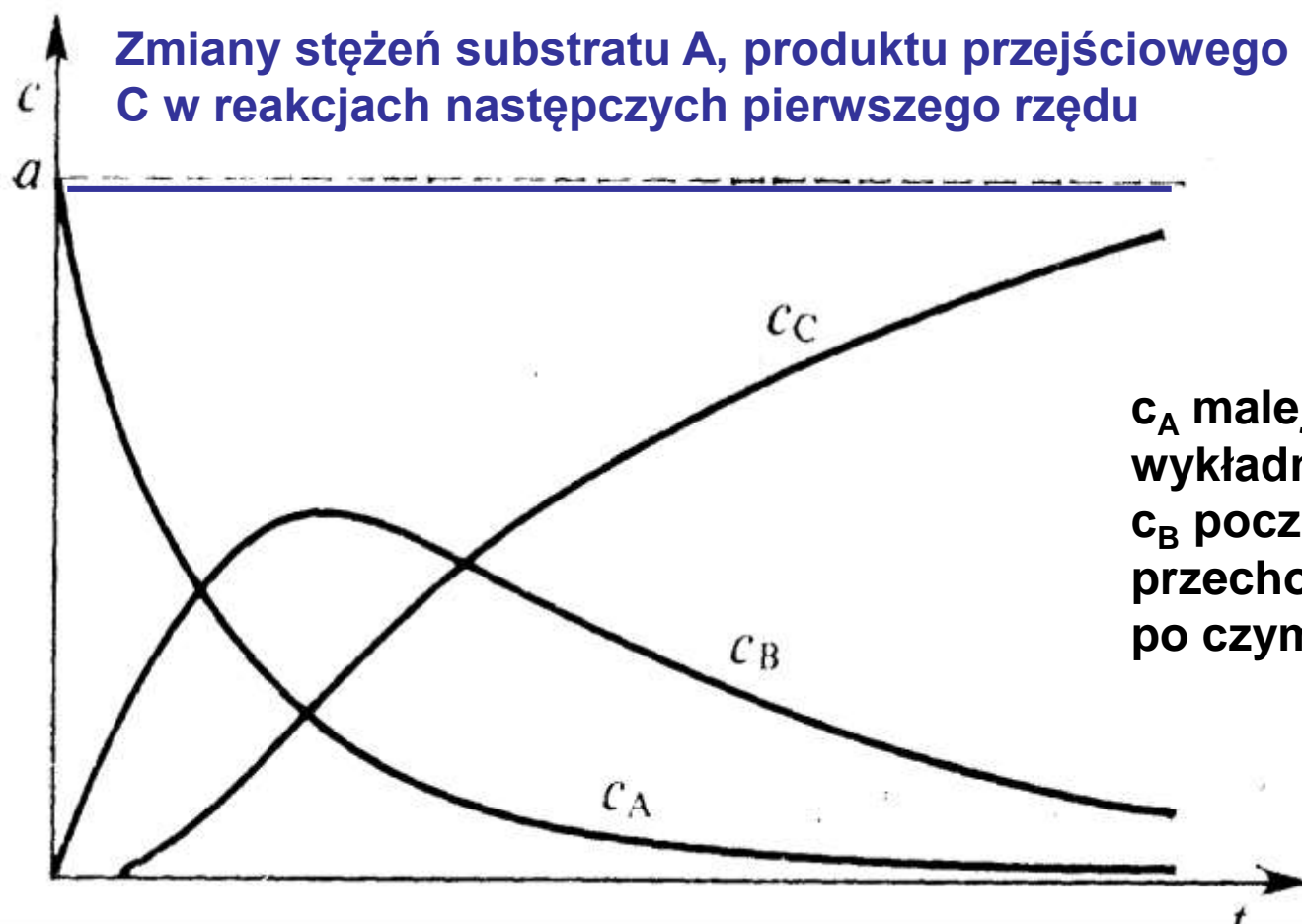
$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B]$$

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]_0}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right)$$

$$[C] = [A]_0 \left(1 - \frac{1}{k_2 - k_1} \left(k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t} \right) \right)$$

Zmiany stężeń substratu A, produktu przejściowego B i produktu końcowego C w reakcjach następczych pierwszego rzędu



c_A maleje z czasem wykładniczo,
 c_B początkowo wzrasta, przechodzi przez maksimum, po czym stale maleje.

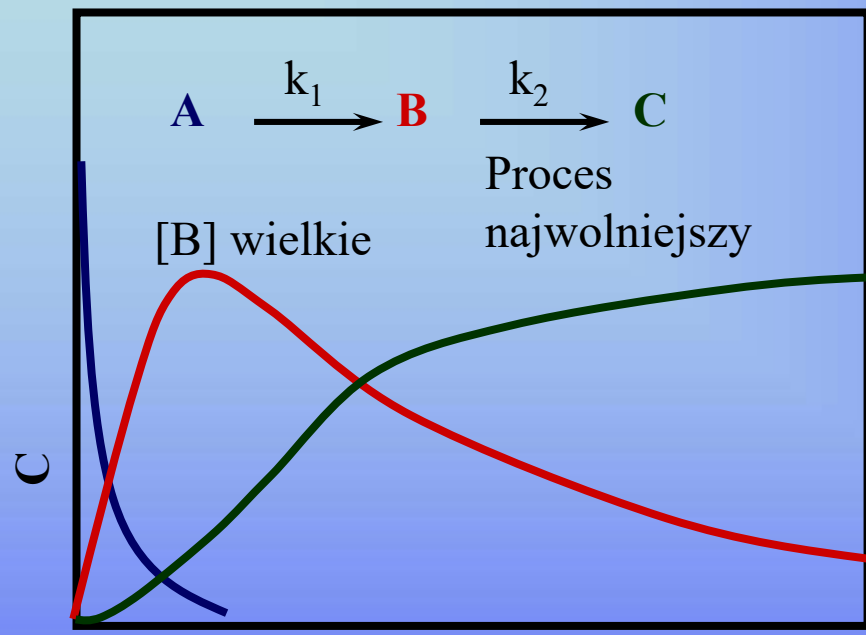
C_C wzrasta powoli na samym początku reakcji; jest to tzw. okres indukcji wydłuża się ze wzrostem k_1/k_2 . Po okresie indukcji C_C wzrasta stosunkowo szybko.

W momencie odpowiadającym maksimum krzywej c_B krzywa c_C ma punkt przegięcia, po przekroczeniu którego wartość C_C zbliża się coraz wolniej do a .

REAKCJE NASTĘPCZE - Przypadki szczególne

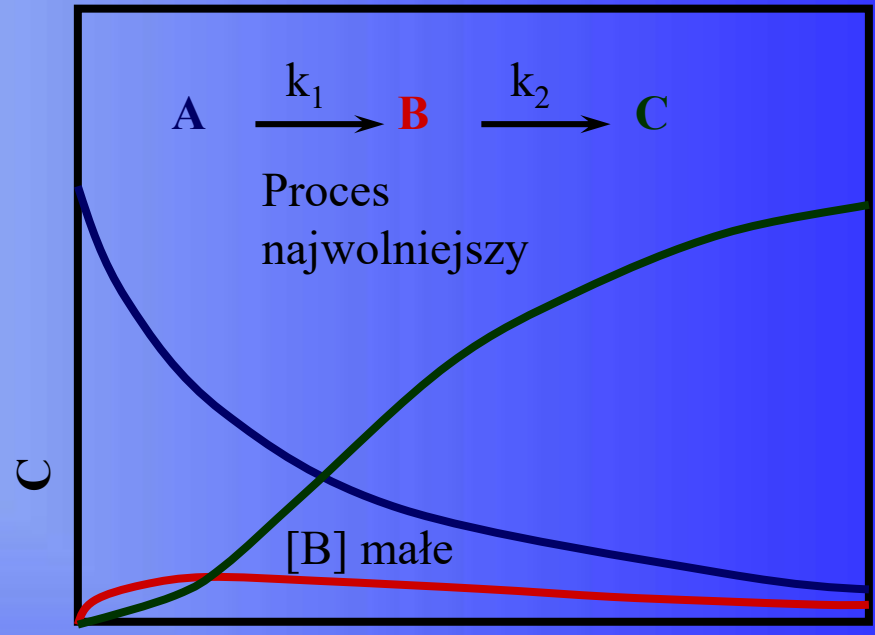
Przybliżenie stanu stacjonarnego:

$$k_1 \gg k_2$$



Przybliżenie etapu limitującego:

$$k_1 \ll k_2$$



$$[C] = [A]_0 \left(1 - \frac{1}{k_2 - k_1} \left(k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t} \right) \right)$$

$$[C] \approx [A]_0 \left(1 - e^{-k_2 t} \right)$$

małe wartości

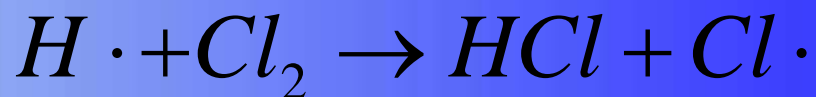
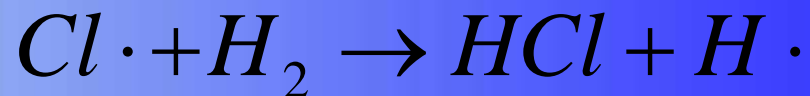
$$[C] \approx [A]_0 \left(1 - e^{-k_1 t} \right)$$

Szybkość tworzenia C zależy głównie od tej stałej szybkości o mniejszej wartości.

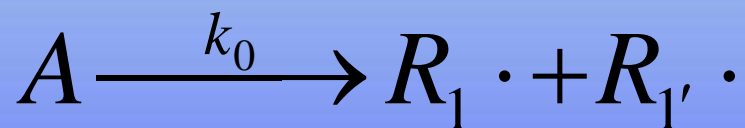
KINETYKA REAKCJI ZŁOŻONYCH

REAKCJE ŁAŃCUCHOWE

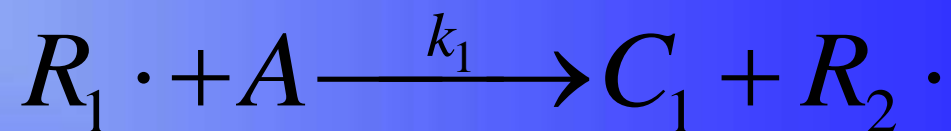
Szczególne układy reakcji następczych przedstawiają reakcje łańcuchowe.



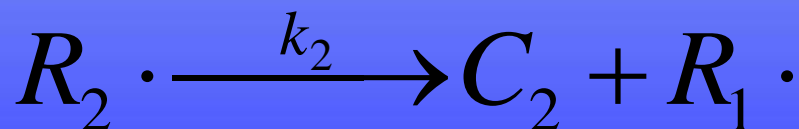
(I) inicjowanie łańcucha



(II) rozwijanie łańcucha



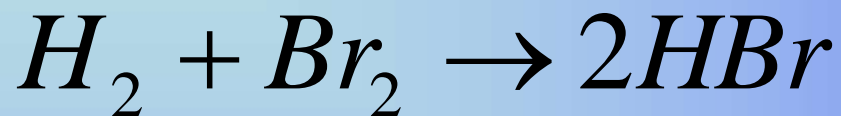
(III) rozwijanie łańcucha



(IV) przerywanie łańcucha

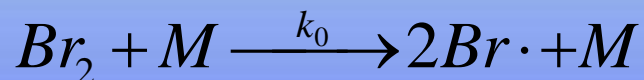


Przykład: Reakcja syntezy HBr

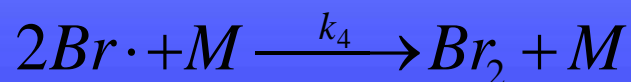


$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2] \cdot [Br_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

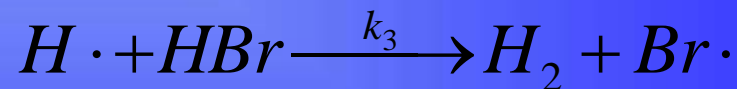
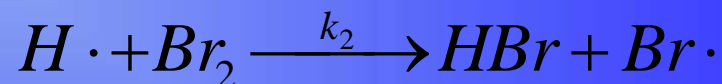
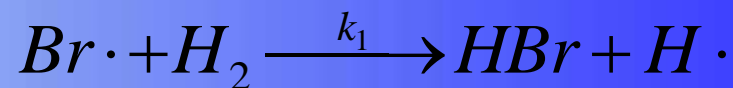
(I) inicjowanie łańcucha



(III) przerywanie łańcucha



(II) rozwijanie łańcucha



INTERPRETACJA TEORETYCZNA KINETYKI REAKCJI

Wpływ temperatury na szybkość reakcji.

Wpływ temperatury na szybkość reakcji chemicznych uwarunkowany jest zmianą stałej szybkości reakcji, gdy zmienia się temperatura, w której reakcja zachodzi.

$$-r_A = k_A(T) \cdot f(C_A, C_B, \dots)$$

Dla reakcji prostych, jak również dla większości reakcji złożonych sprawdza się ustalona empirycznie przez Arrheniusa zależność

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

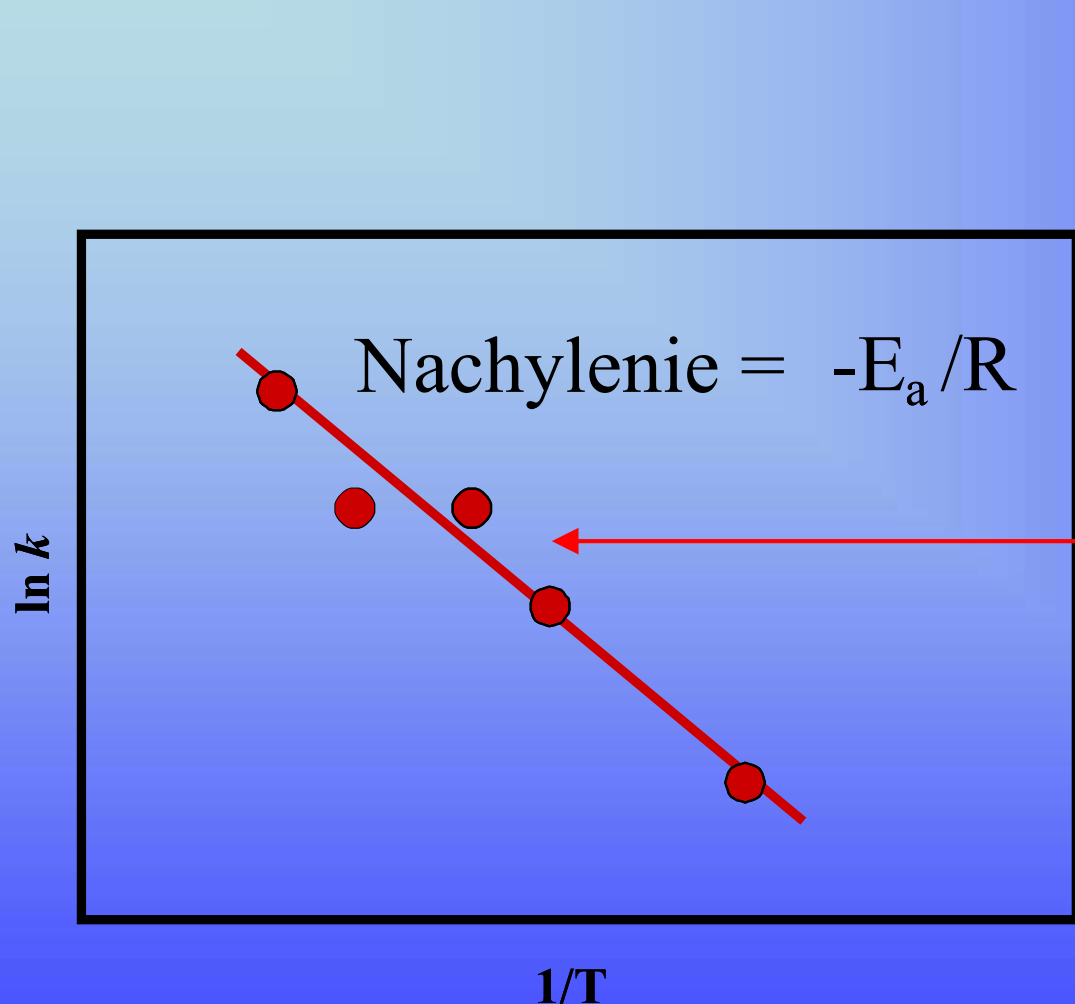
$$k_A(T) = A e^{-E_a/RT}$$

A jest stałą, nazywaną *czynnikiem częstości*
 E_a — (doświadczalną) energią aktywacji reakcji.



Svante August Arrhenius (1859-1927)
Noblista z dziedziny chemii (1903)

Teoria zderzeń aktywnych – krzywa Arrheniusa



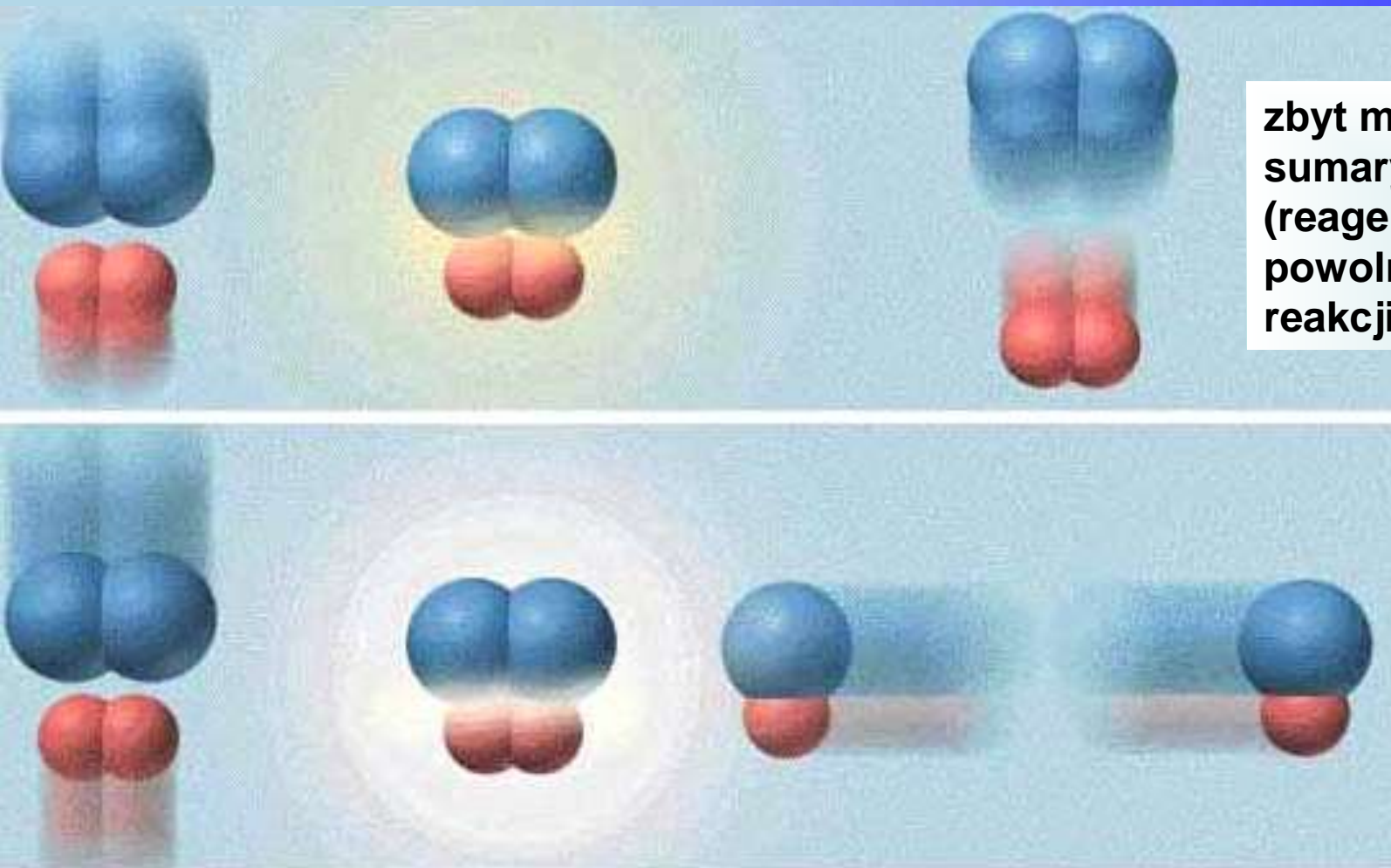
$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

$$\ln k = -\left(\frac{E_a}{RT}\right) + \ln A$$

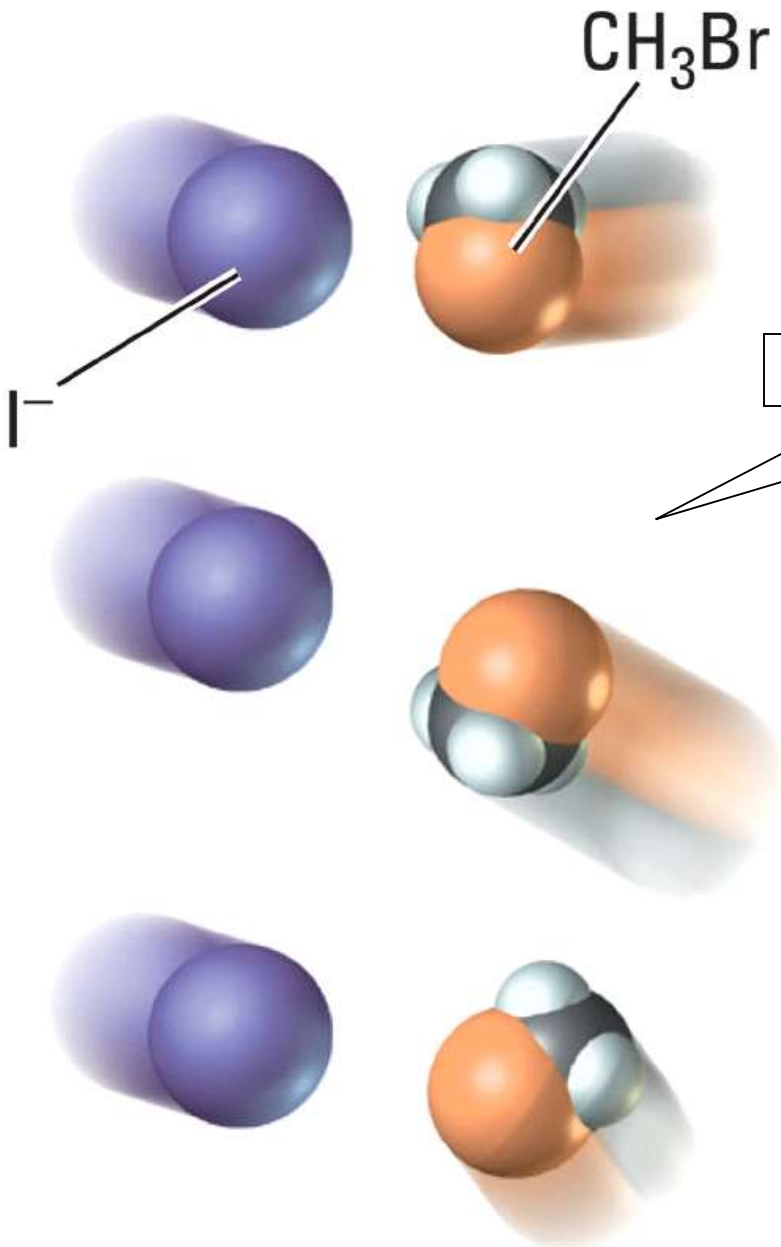
Teoria zderzeń aktywnych

Reakcje zachodzą w wyniku zderzeń cząsteczek.

Nie wszystkie zderzenia są skuteczne:



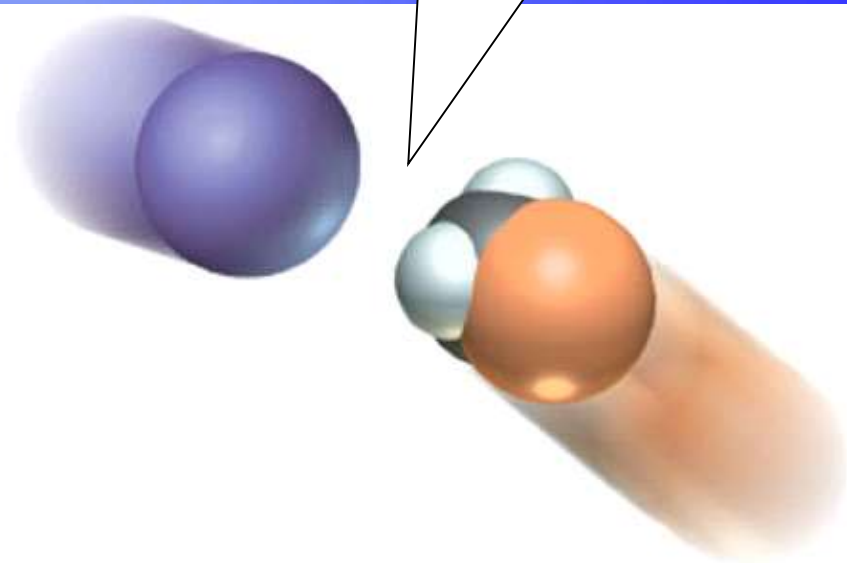
**zbyt mała energia
sumaryczna
(reagenty zbyt
powolne) – brak
reakcji**



Wzór Arrheniusa zyskał prostą interpretację w rozwiniętej przez Mc C. Lewisa teorii zderzeń aktywnych.

Nieskuteczne zderzenia

Zderzenie skuteczne

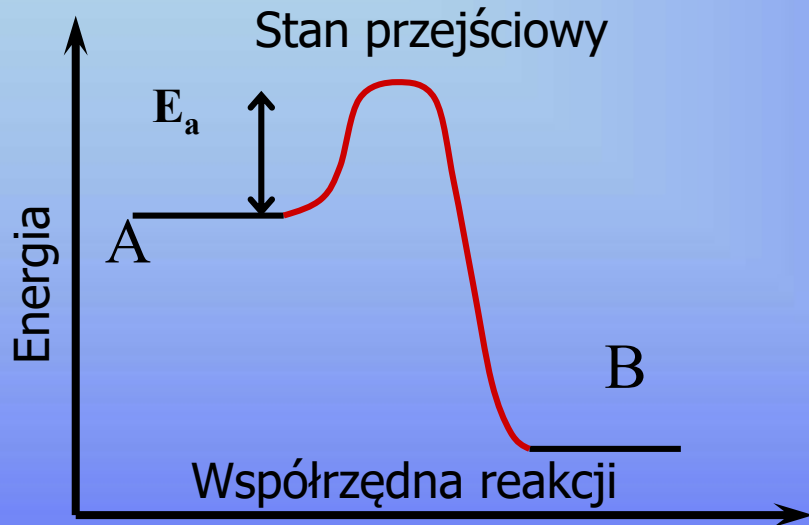


Teoria zderzeń aktywnych

Reakcja biegnie poprzez stan przejściowy:

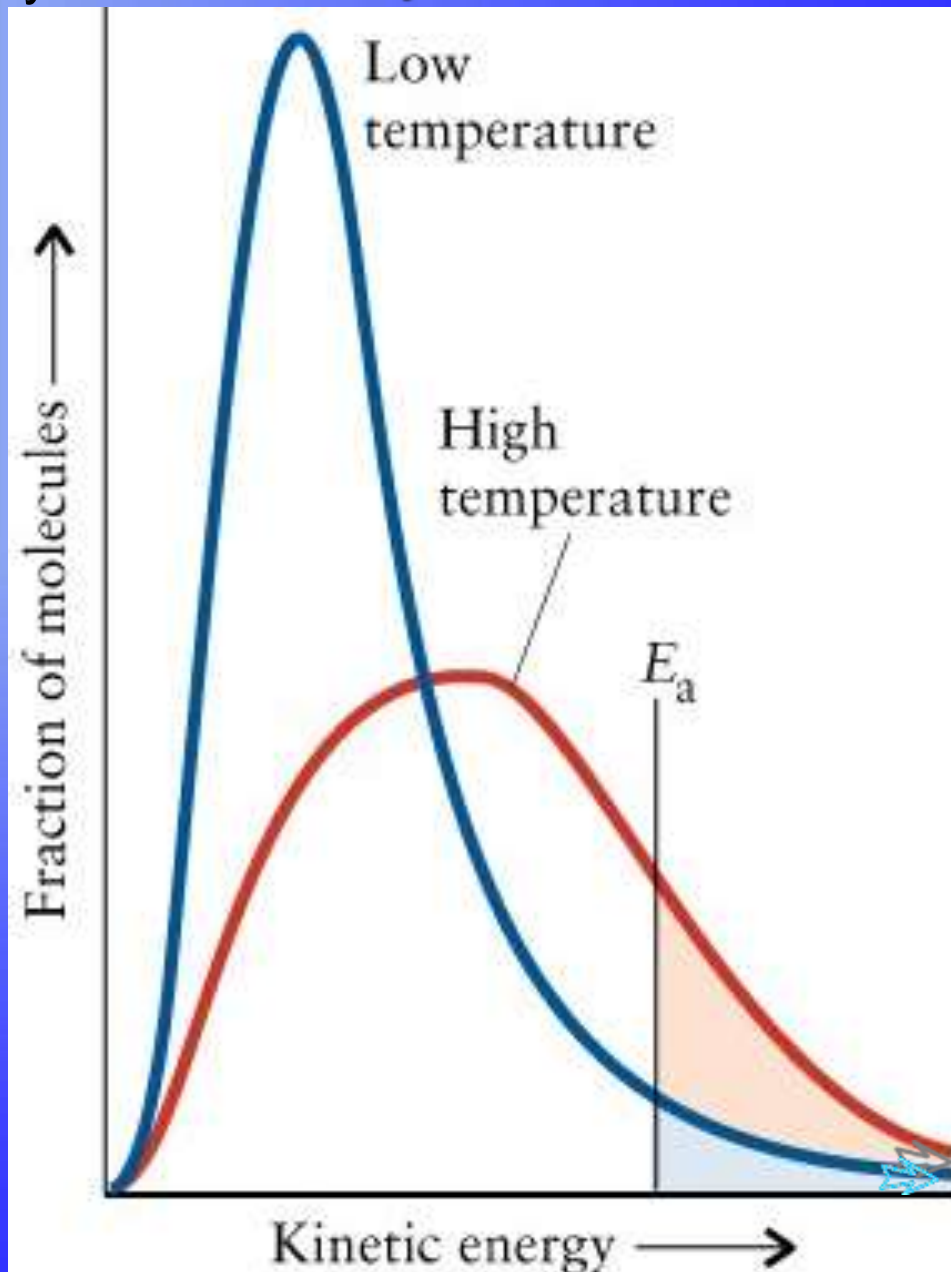


$$\Delta G = E_a$$

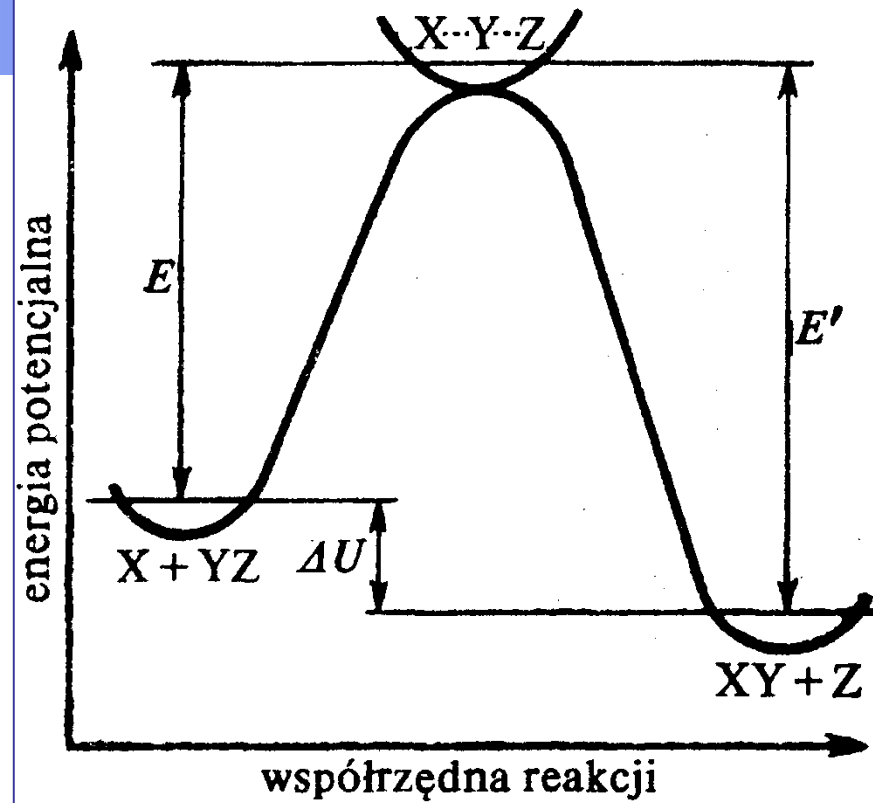
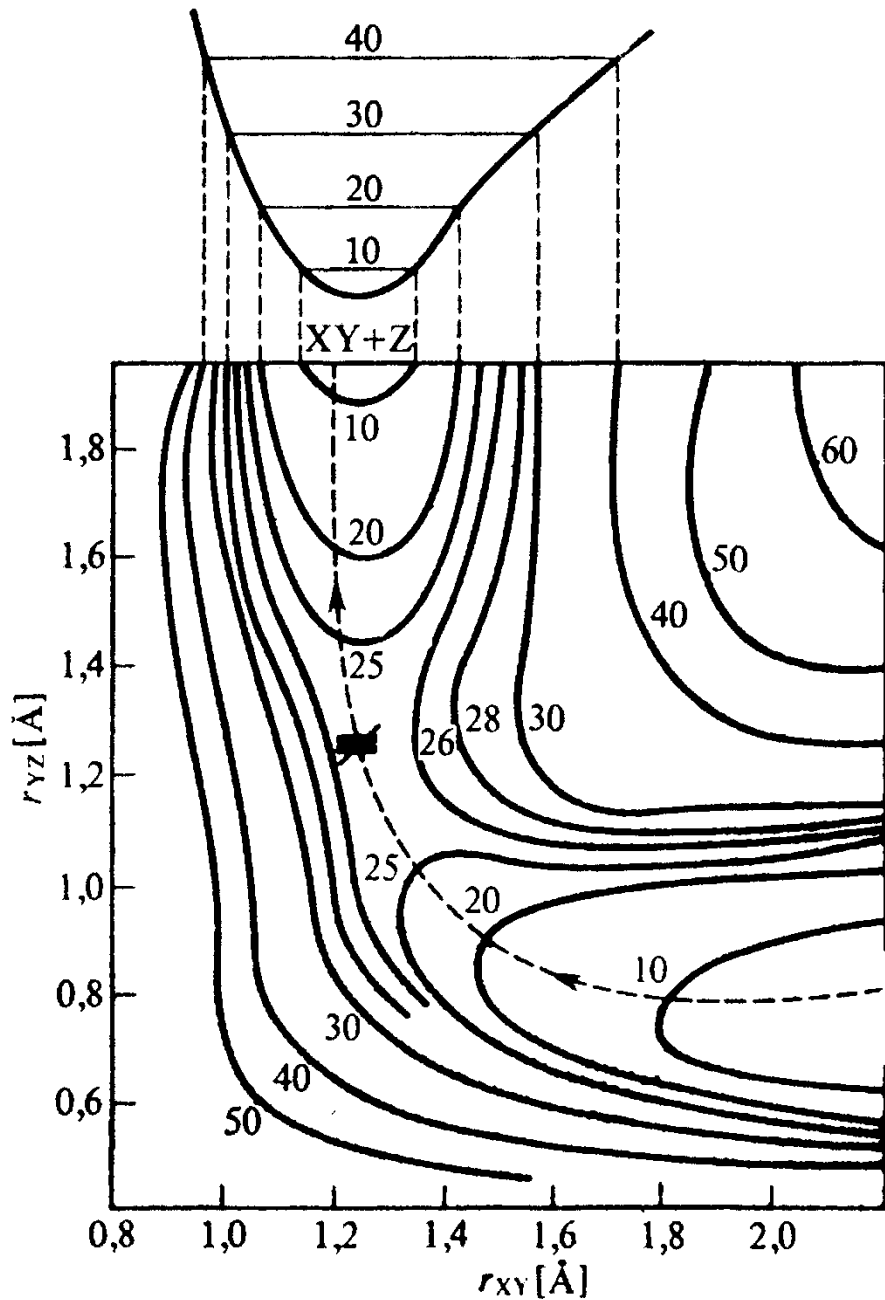


$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G/RT}$$

Krzywa Arrheniusa

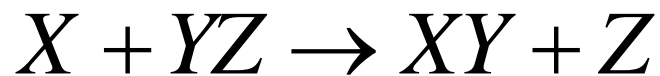


Teoria stanu przejściowego

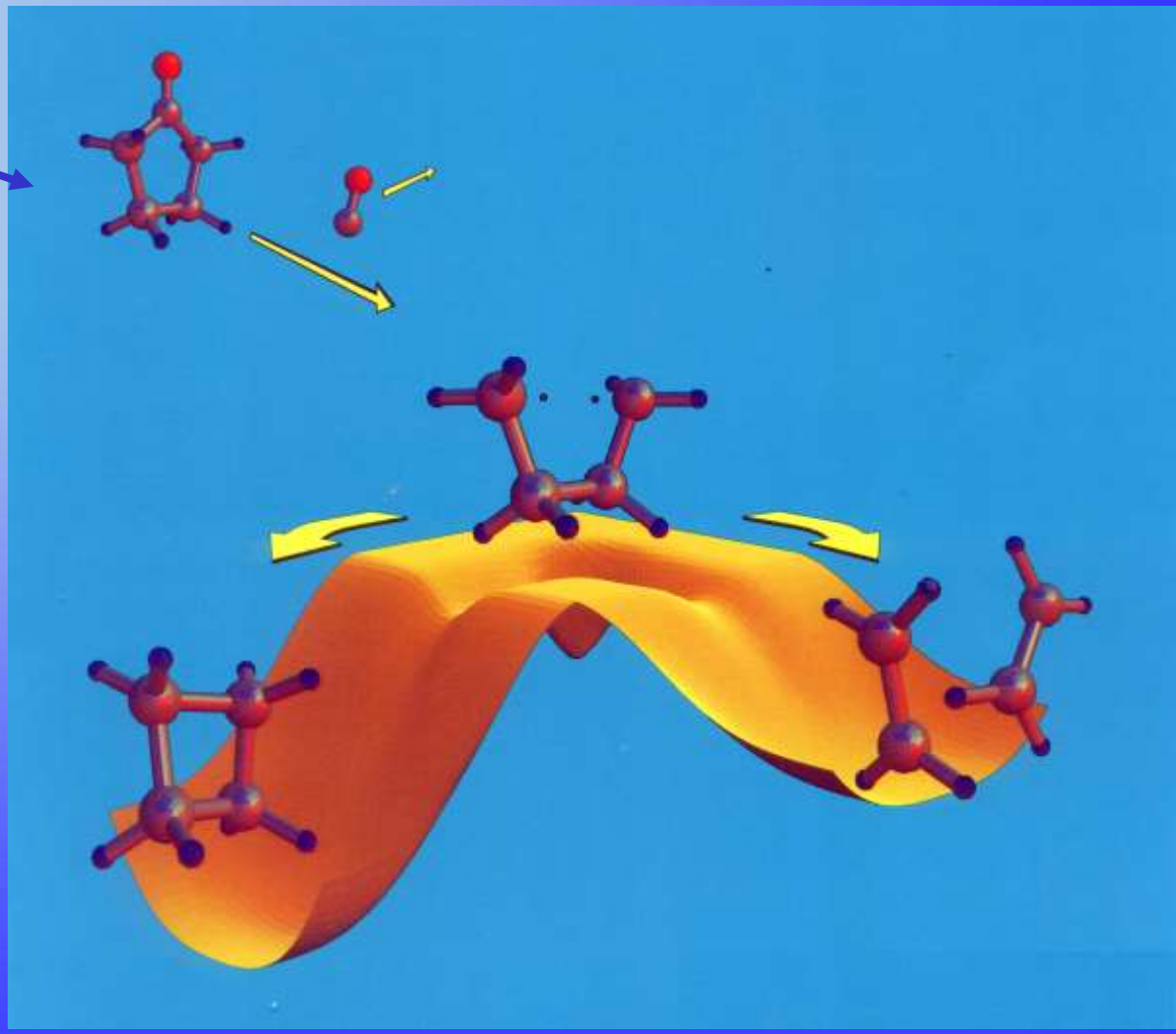
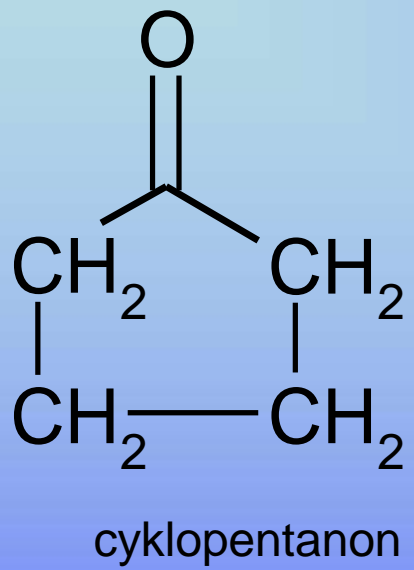


Zmiany energii potencjalnej układu w trakcie reakcji

Typowa powierzchnia energii potencjalnej dla reakcji



Przykład: Dysocjacja cyklopentanonu



Przykład:

Zastosowanie teorii zderzeń aktywnych i teorii stanu przejściowego w zagadnieniach kinetyki chemicznej

Według van't Hoffa szybkość wielu reakcji chemicznych zachodzących w temperaturze pokojowej zwiększa się 2-3 razy, gdy temperatura wzrośnie o 10°. W jakim zakresie leżą wartości energii aktywacji reakcji stosujących się do tej reguły?

$$k = A \cdot e^{-E_d/RT}$$

dla dwóch temperatur stosunek stałych szybkości można wyrazić wzorem

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

$$\ln(k_2/k_1) = \frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{E_d}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}$$

Przykład (cd):

Można obliczyć energie aktywacji odpowiadające skrajnym wartościom ilorazu k_2/k_1 . (dla np. $T_1 = 290$ K, $T_2 = 300$ K):

$$E_d = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \ln(k_2/k_1)}{T_2 - T_1} = \frac{8,314 \cdot 290 \cdot 300}{10} \ln(k_2/k_1)$$

$$\text{dla } k_1/k_2 = 2$$

$$E_d \cong 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{dla } k_1/k_2 = 3$$

$$E_d \cong 80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$