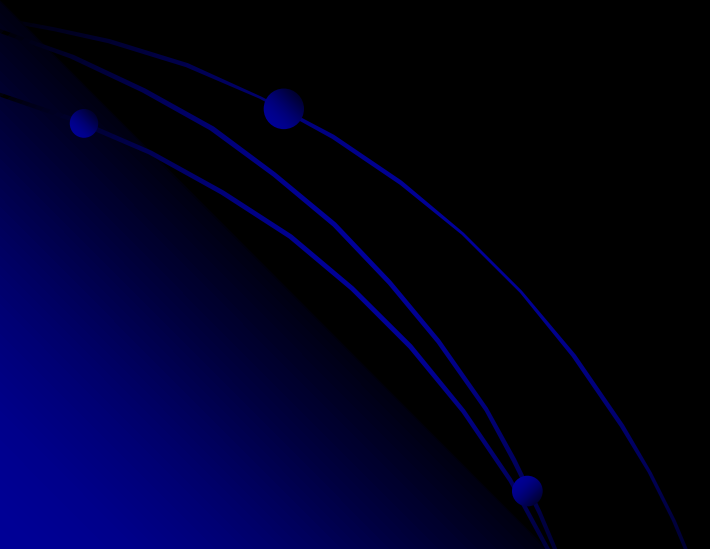


# Kinetyka chemiczna

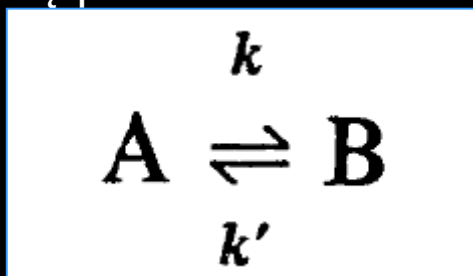
## reakcje złożone



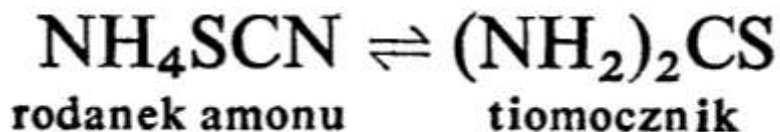
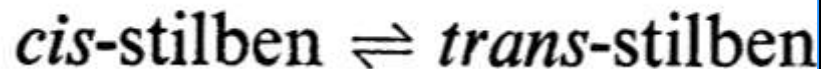
# KINETYKA REAKCJI ZŁOŻONYCH

## 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

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

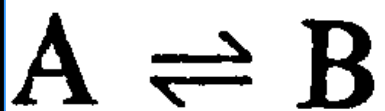
Szybkość reakcji B → A do chwilowego stężenia B i jest równa różnicy szybkości obu reakcji:

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

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:  $t = \infty$

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

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

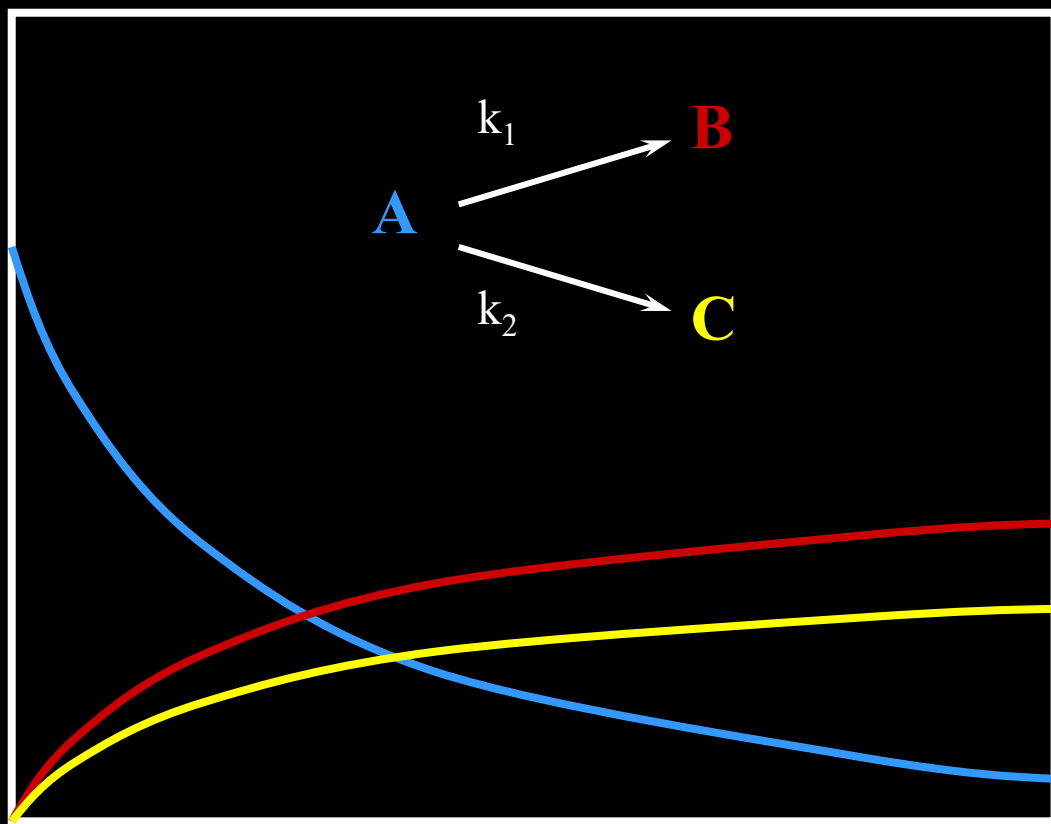
$$\frac{c_B^\infty}{c_A^\infty} = K = \frac{k}{k'} = \text{const}$$

# 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:



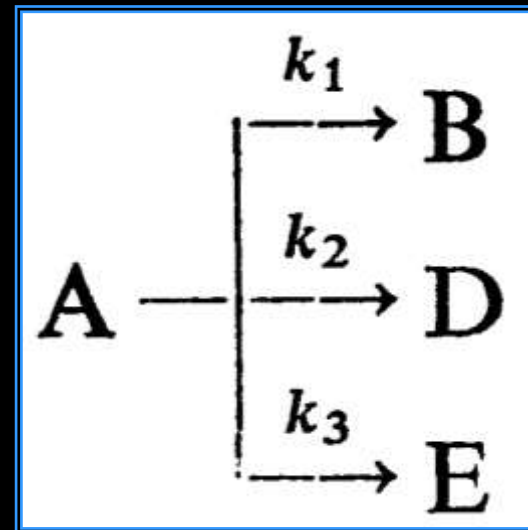
$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A]$$
$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]$$
$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A]$$

### Przykład złożony

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

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

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



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

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

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

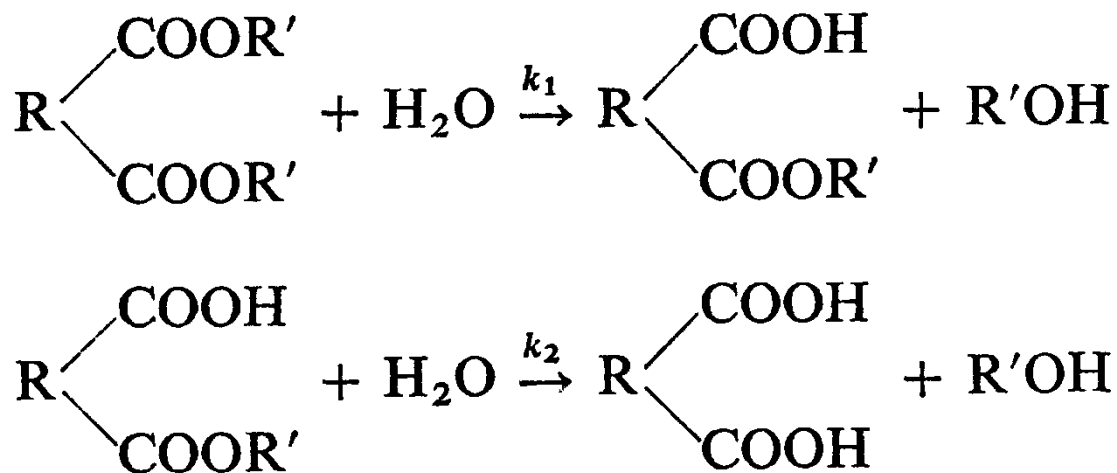
# KINETYKA REAKCJI ZŁOŻONYCH

## 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:

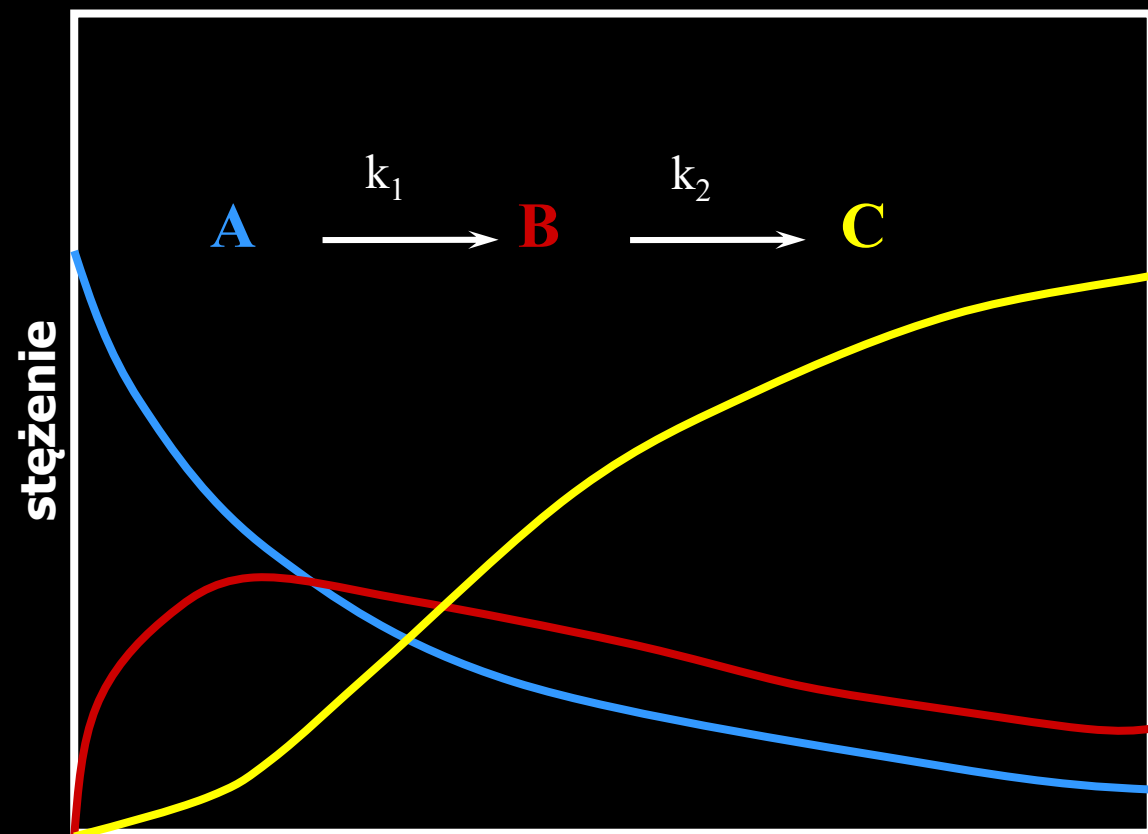
$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \quad c_A = a e^{-k_1 t}$$

Substancja C tworzy się kosztem substancji B z szybkością:

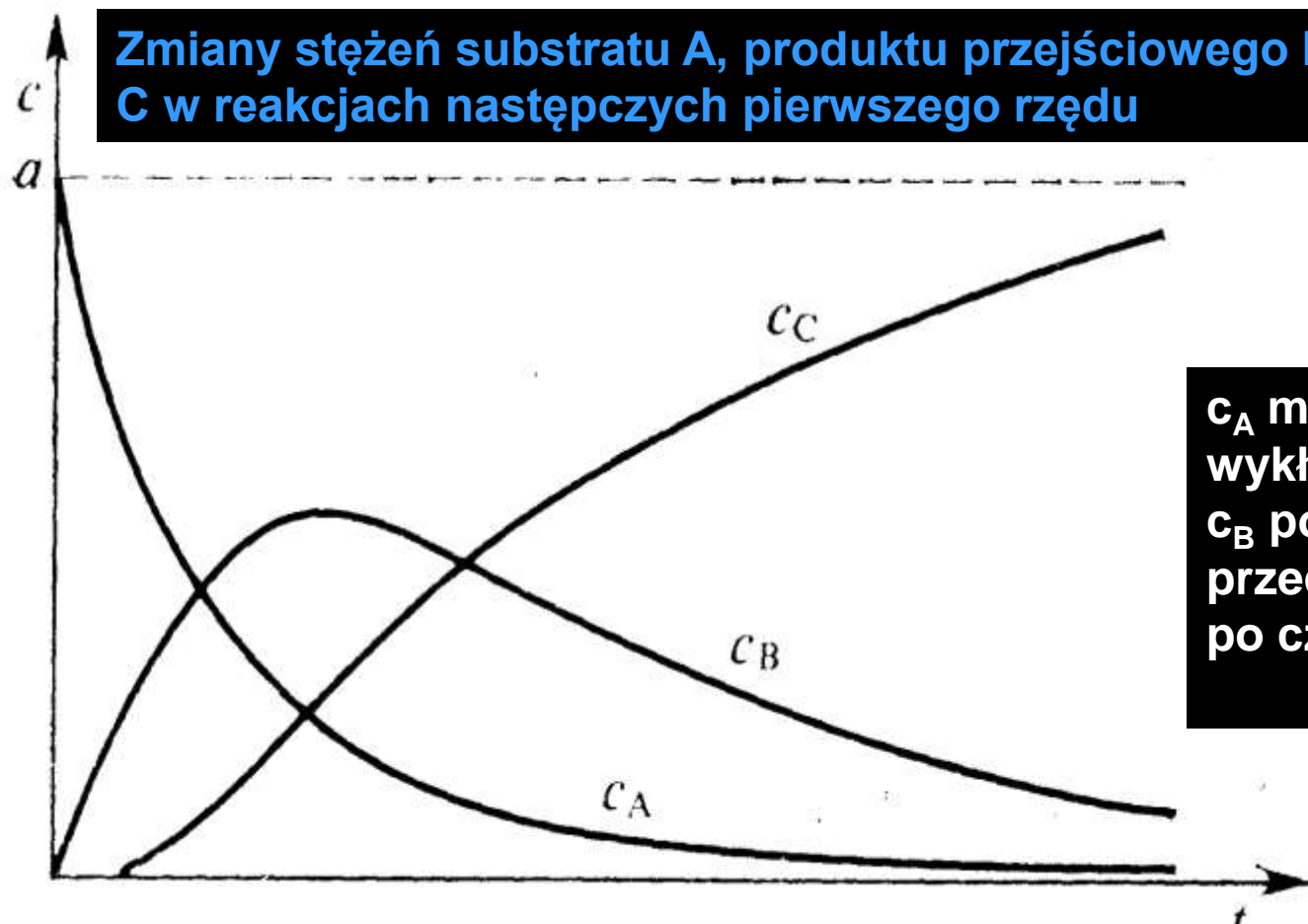
$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B$$

Wobec tego szybkość powstawania B wyrażona jest równaniem:

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



## 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.

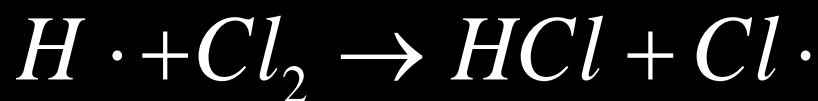
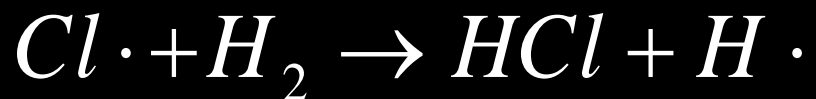
W momencie odpowiadającym maksimum krzywej  $c_B$  krzywa  $c_C$  ma punkt przegięcia, po przekroczeniu którego wartość  $C_C$  zbliża się coraz wolniej do  $a$ .



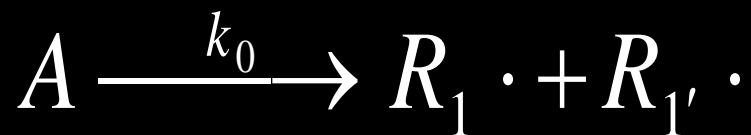
# KINETYKA REAKCJI ZŁOŻONYCH

## REAKCJE ŁAŃCUCHOWE

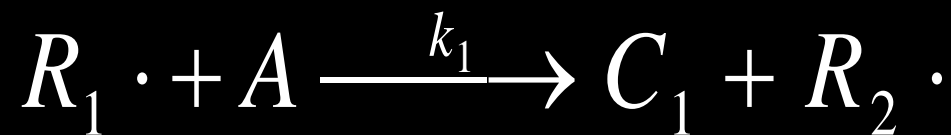
Szczególne układy reakcji następczych przedstawiają reakcje łańcuchowe.



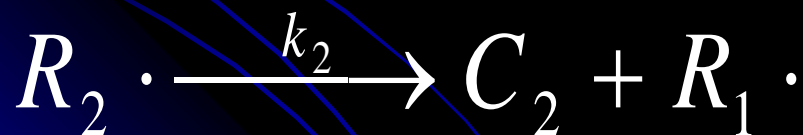
### (I) inicjowanie łańcucha



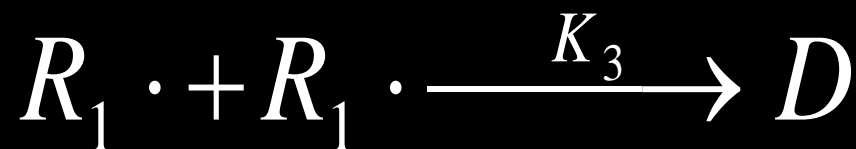
### (II) rozwijanie łańcucha



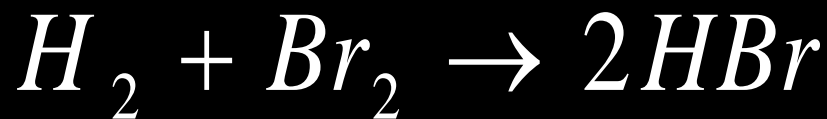
### (III) rozwijanie łańcucha



### (IV) przerywanie łańcucha

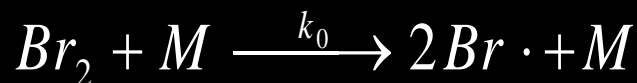


## Przykład: Reakcja syntezy HBr

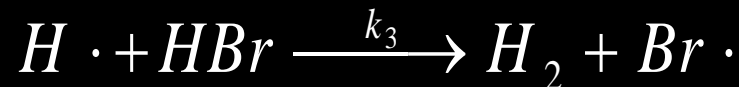
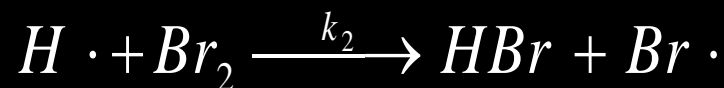
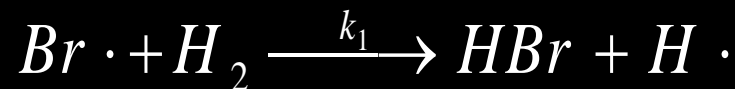


$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2] \cdot [Br_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

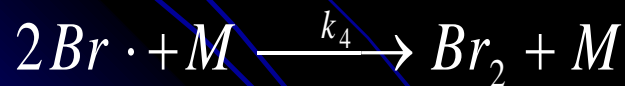
### (I) inicjowanie łańcucha



### (II) rozwijanie łańcucha



### (III) przerywanie łańcucha



## 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

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

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

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



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

# INTERPRETACJA TEORETYCZNA KINETYKI REAKCJI

## Wpływ temperatury na szybkość reakcji.

### Zależność temperaturowa stałej szybkości

$$\ln k = -\left(\frac{E_a}{RT}\right) + \ln A \Rightarrow \ln k_2 - \ln k_1 = -\left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

### Zależność temperaturowa stałej równowagi

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\left(\frac{\Delta H^0}{R}\right)\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Rightarrow \ln K_2 - \ln K_1 = -\left(\frac{\Delta H^0}{R}\right)\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

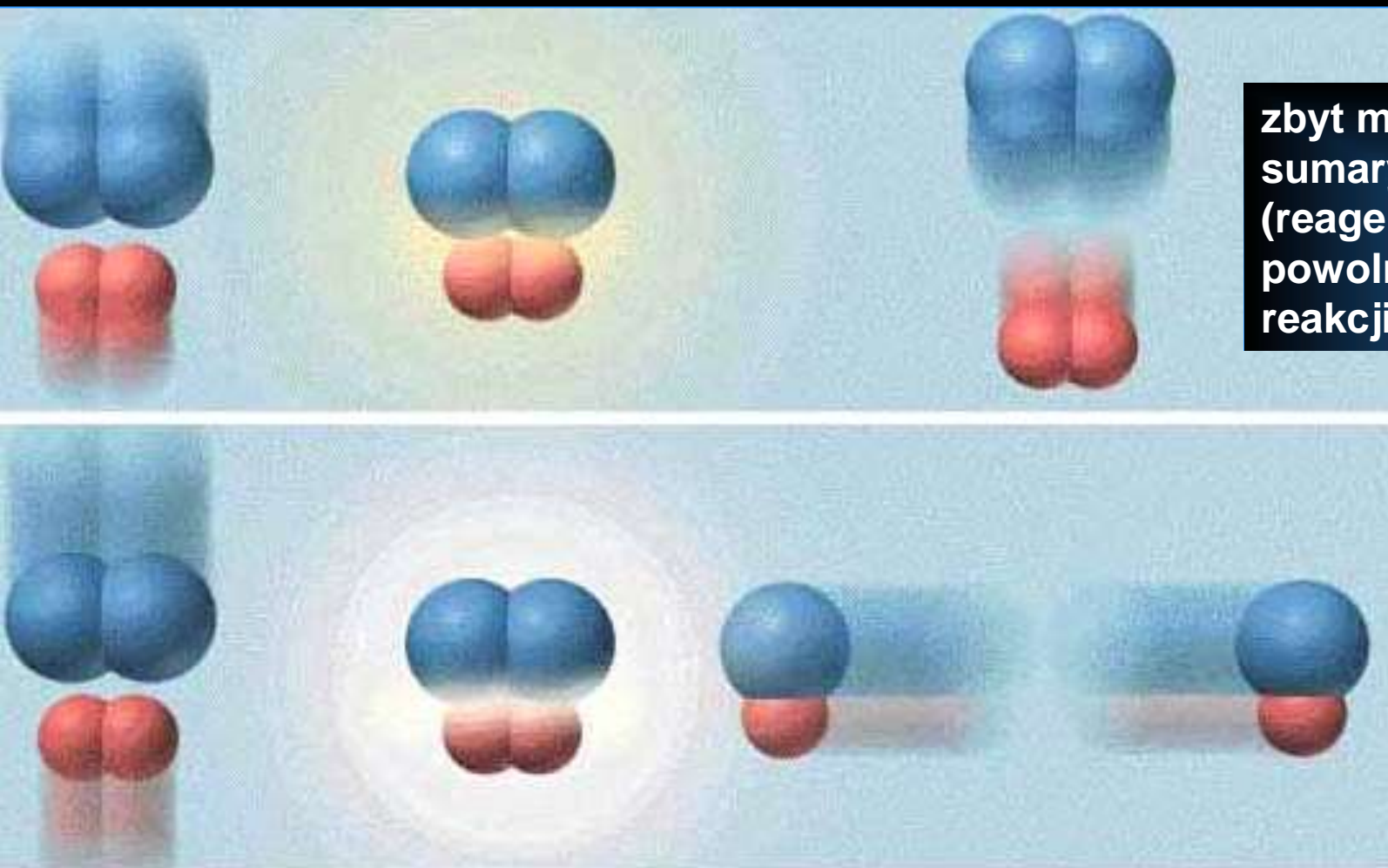
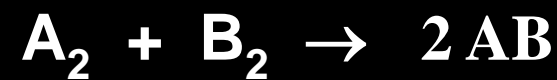
Skąd takie podobieństwo?

Wyjaśniają to teorie kinetyki reakcji chemicznych

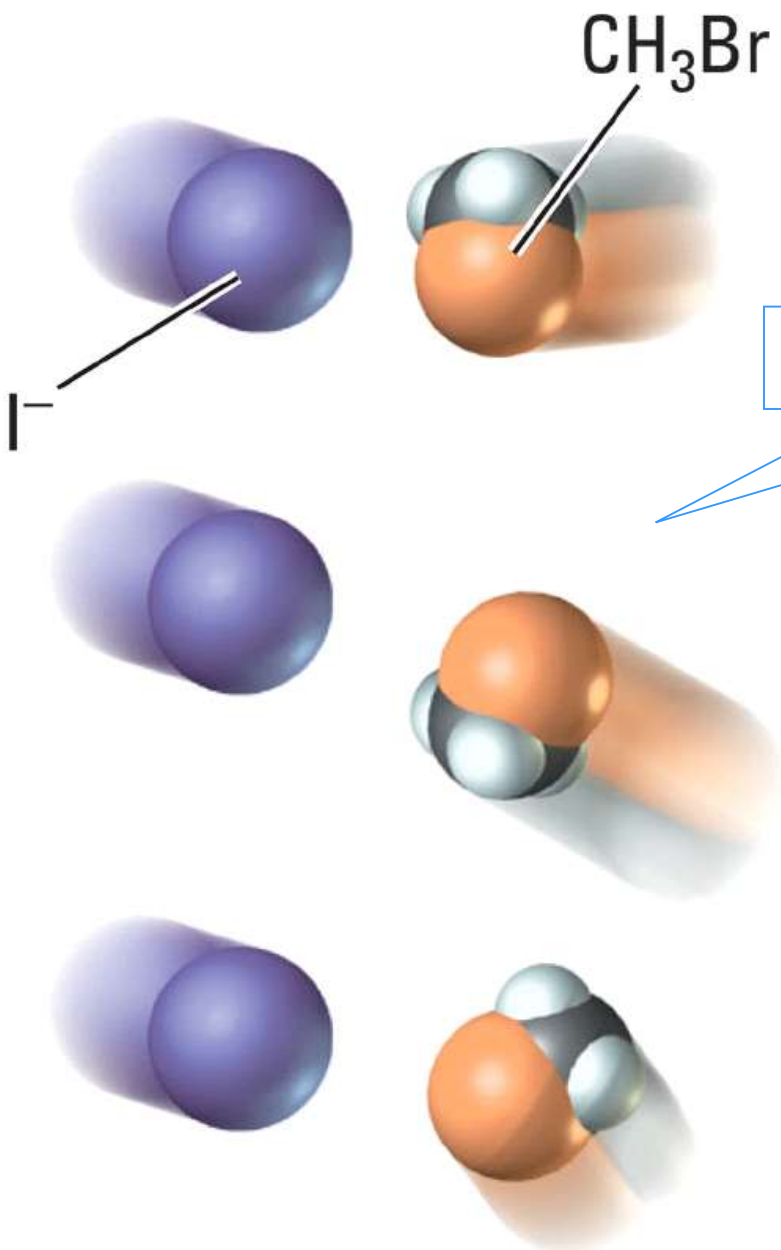
# Teoria zderzeń aktywnych

Reakcje zachodzą w wyniku zderzeń cząsteczek.

Nie wszystkie zderzenia są skuteczne:



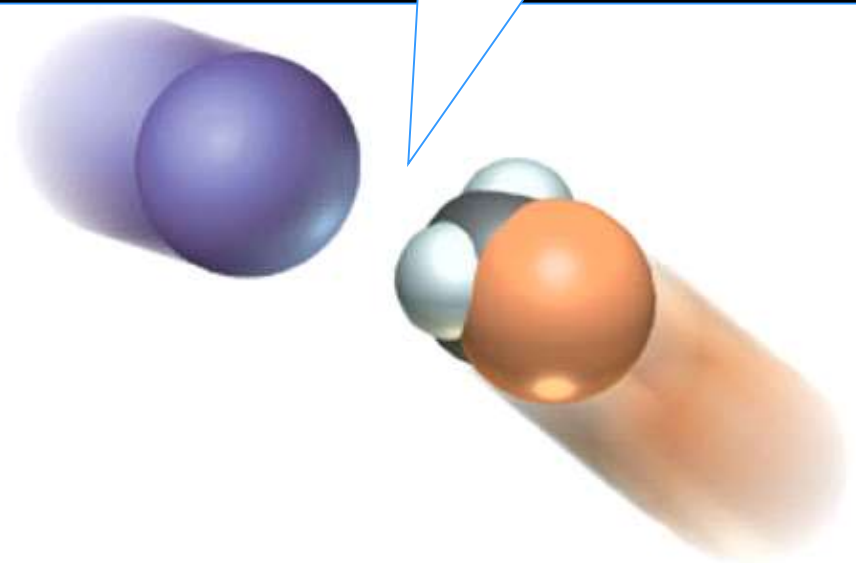
**zbyt mała energia  
sumaryczna  
(reagenty zbyt  
powolne) – brak  
reakcji**



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

Nieskuteczne zderzenia

Zderzenie skuteczne

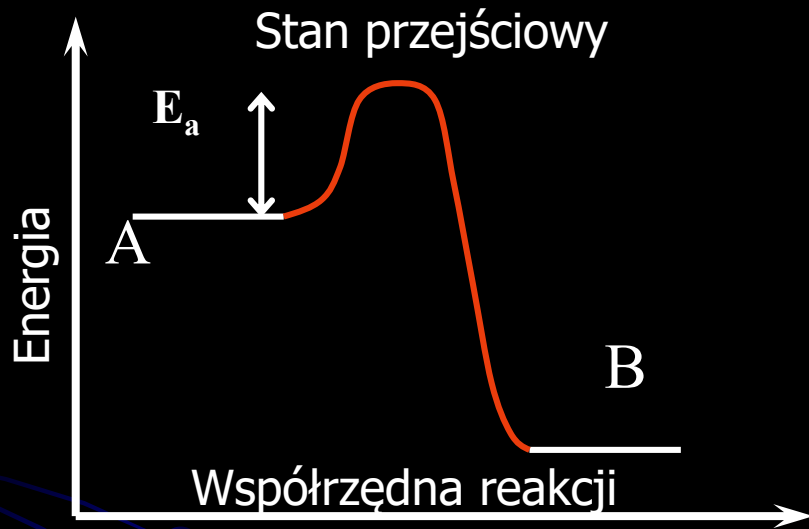


# Teoria zderzeń aktywnych

Reakcja biegnie poprzez stan przejściowy:

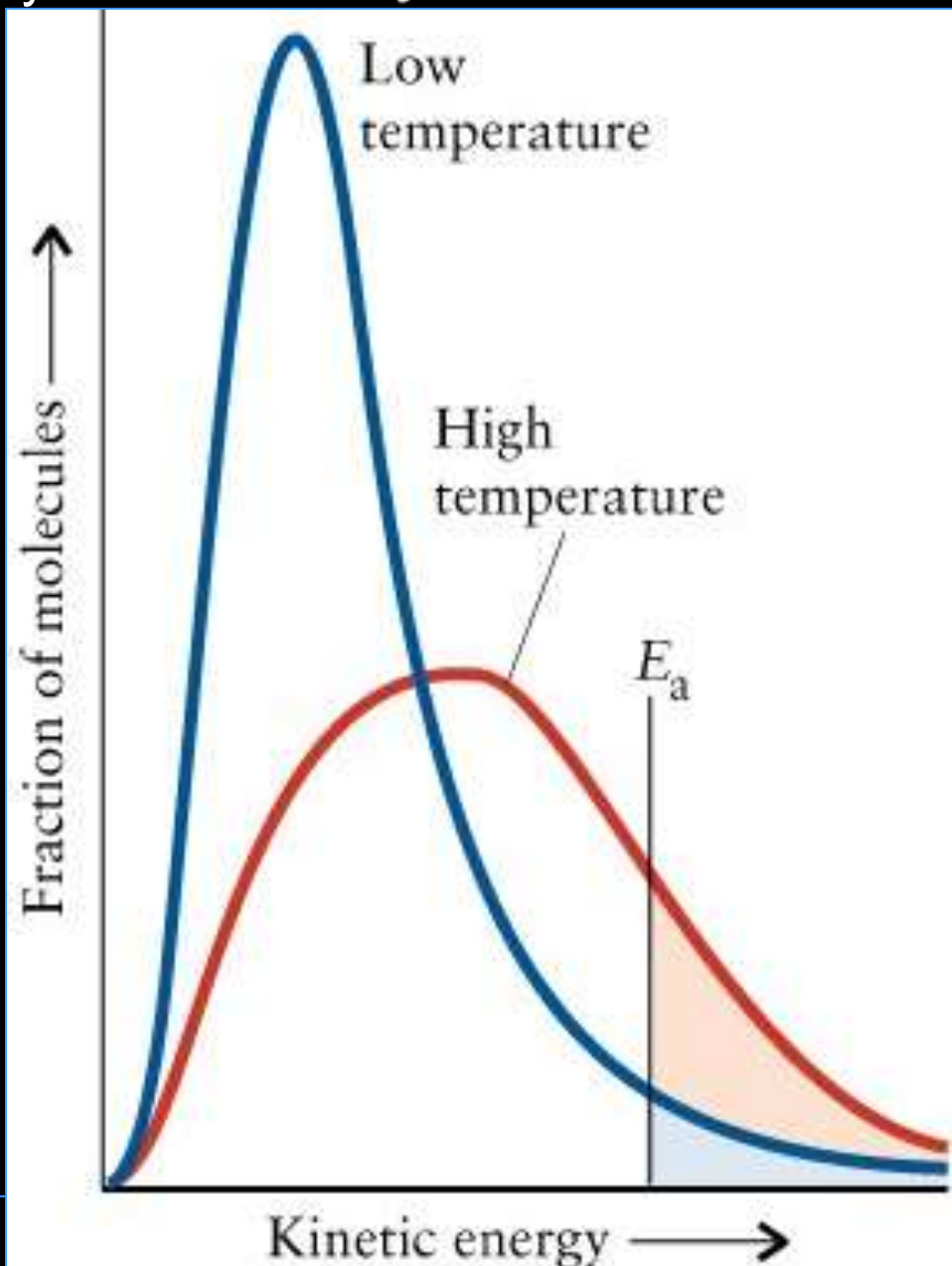


$$\Delta G = E_a$$

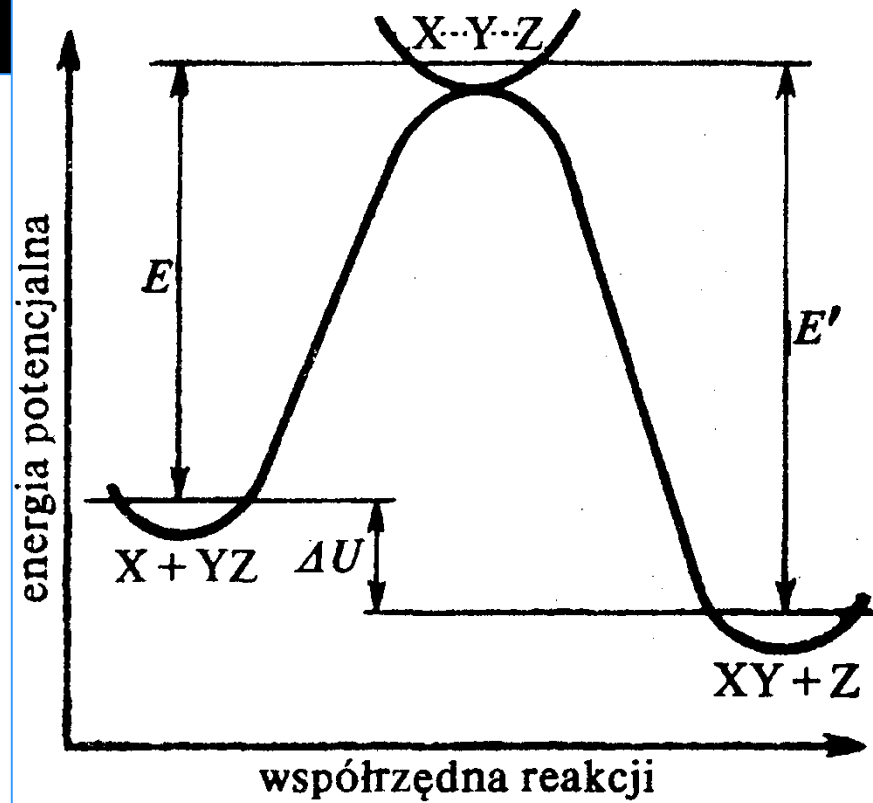
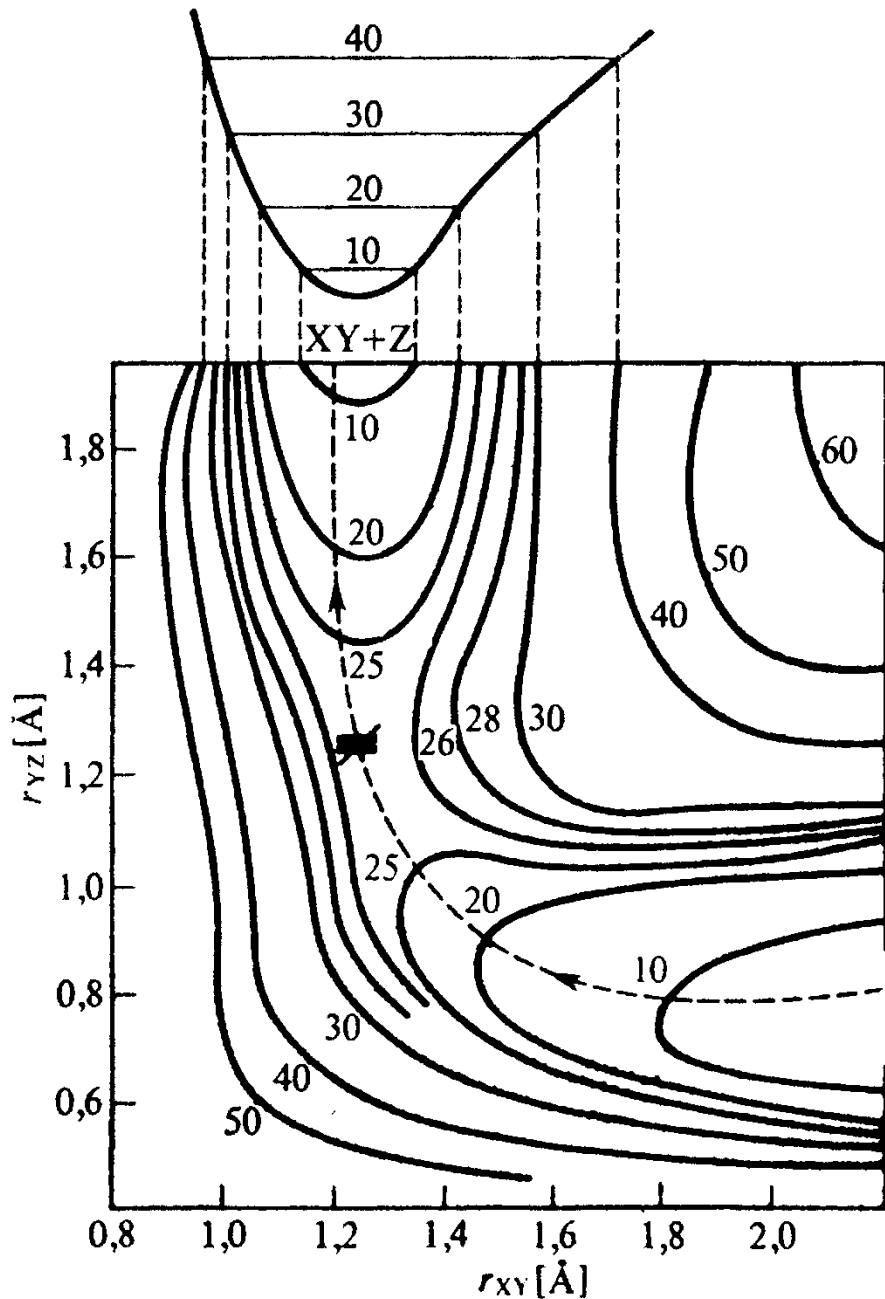


$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G / RT}$$

## Krzywa Arrheniusa



# Teoria stanu przejściowego



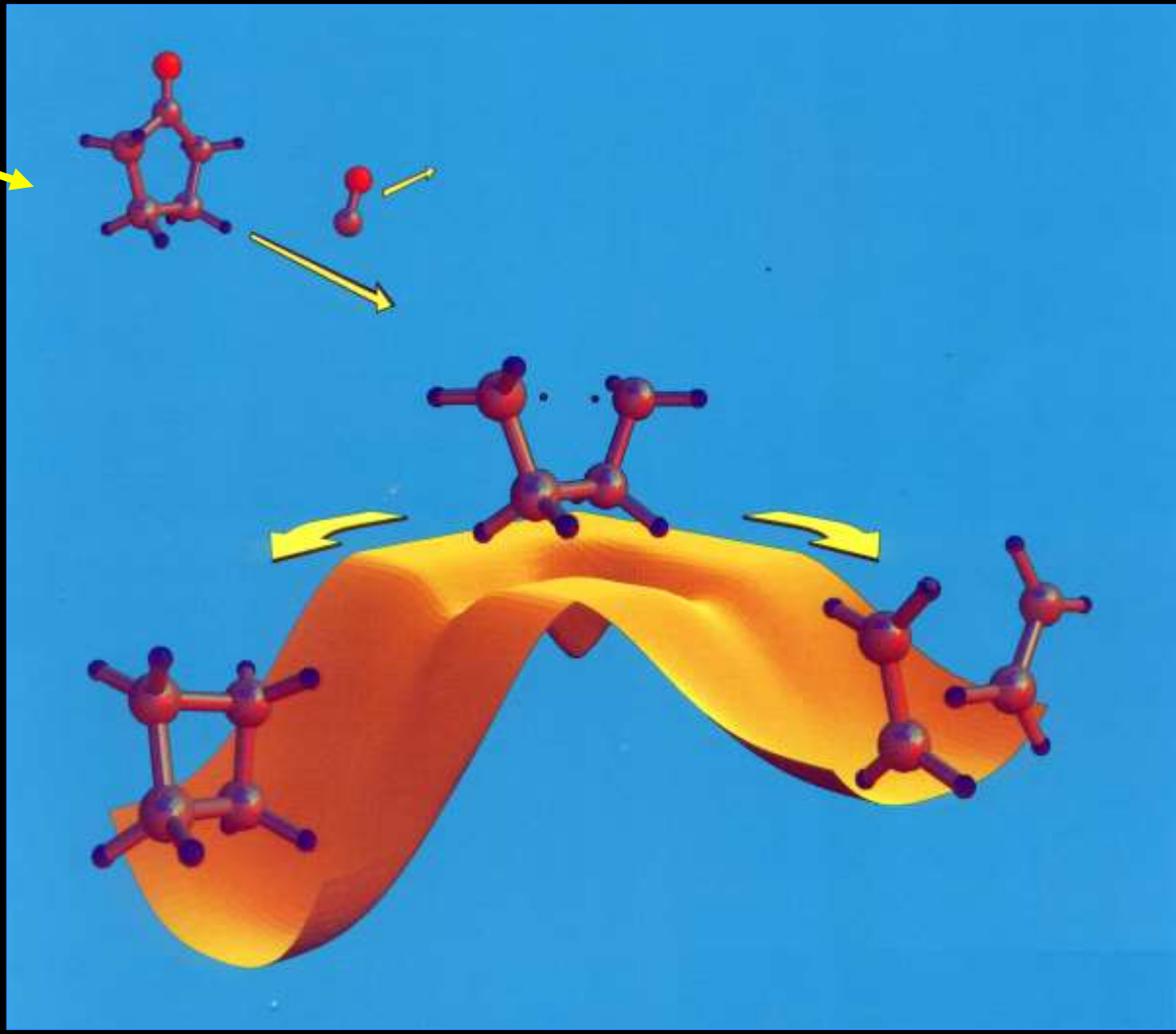
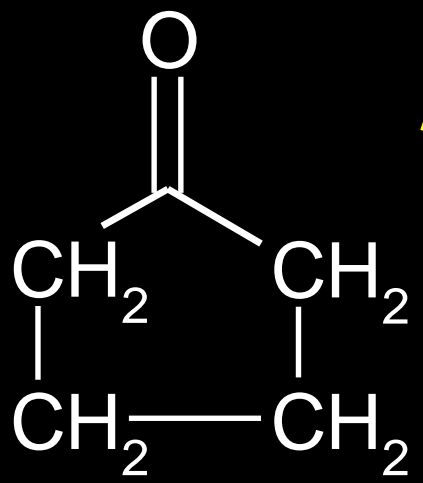
**Zmiany energii potencjalnej układu w trakcie reakcji**

Typowa powierzchnia energii potencjalnej dla reakcji





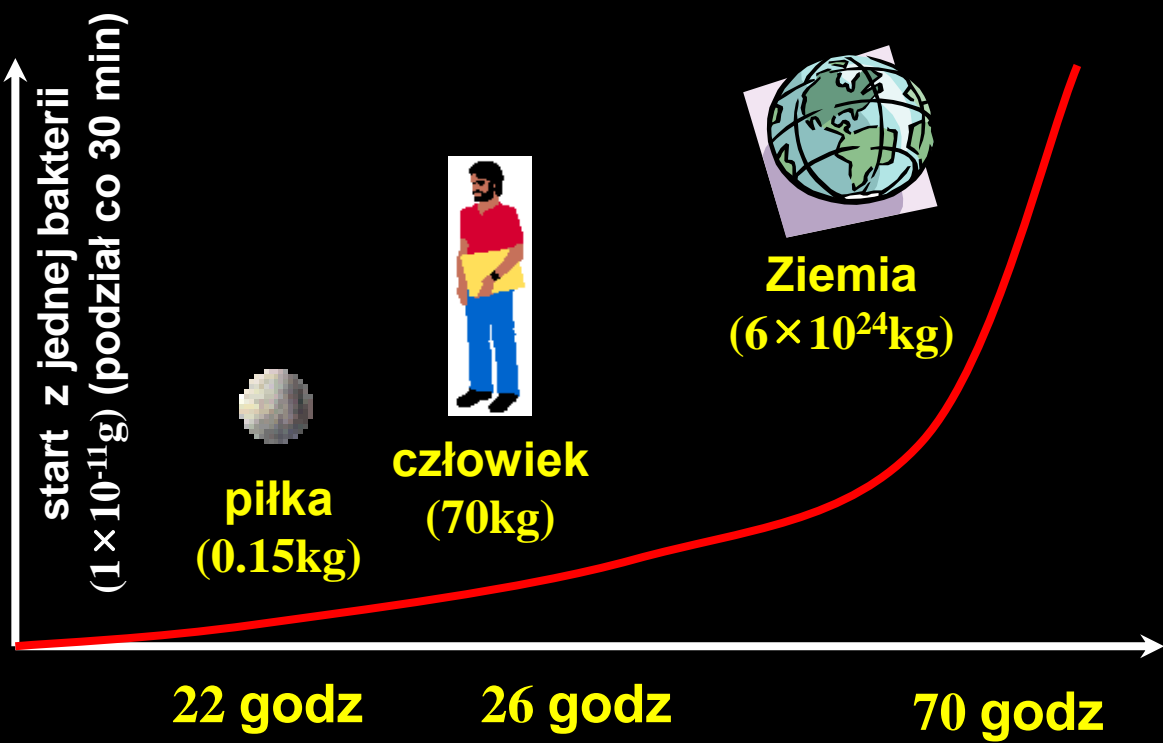
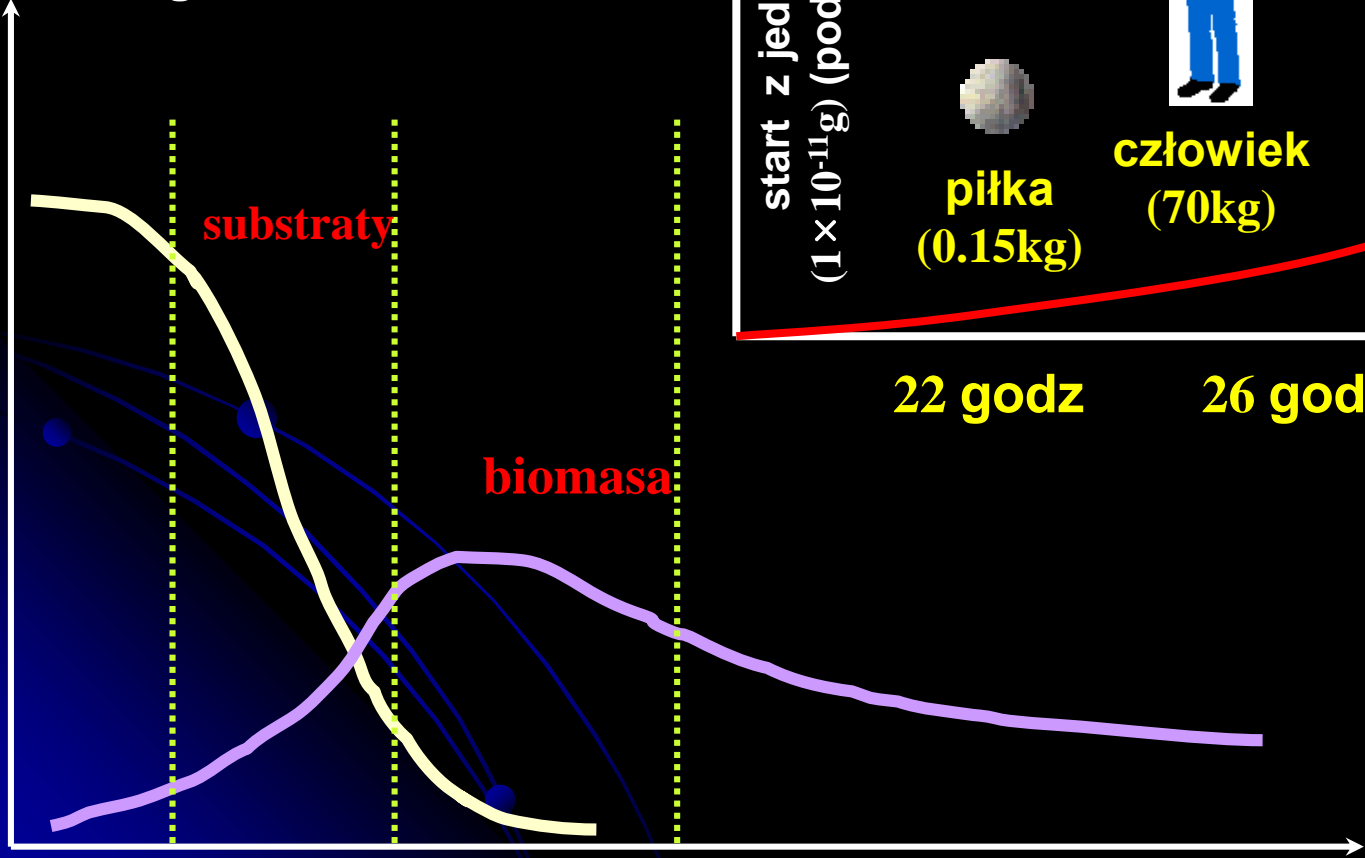
# Przykład: Dysocjacja cyklopentanonu



# Przykład: biogenerator

## Szybkość rozwoju izolowanych bakterii

### Rzów bakterii w biogeneratorze



# Przykład: kinetyka biogeneratora

Równanie Monod'a (1940)

założenie: produkcja biomasy podlega reakcji I rzędowej

$$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X$$

**Oznaczenia:**

$X$  - biomasa ( $M_x/L^3$ ) mg/L

$S$  - substrat ( $M_s/L^3$ ) mg/L

$r_s$  – szybkość ubytku substratu ( $M_s/L^3T$ ) mg/L·dzień

$k$  - stała szybkości zużycia substratu ( $M_s/ M_x T$ )

$K_s$  - stęż. połowicznego nasycenia ( $M_s/L^3$ ) mg/L

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k \cdot S}{K_s + S} \cdot X$$

$\mu$  - efektywny przyrost biomasy :

$$\mu = \frac{1}{X} \cdot \frac{dX}{dt} = \frac{\mu_{\max} \cdot S}{K_s + S}$$

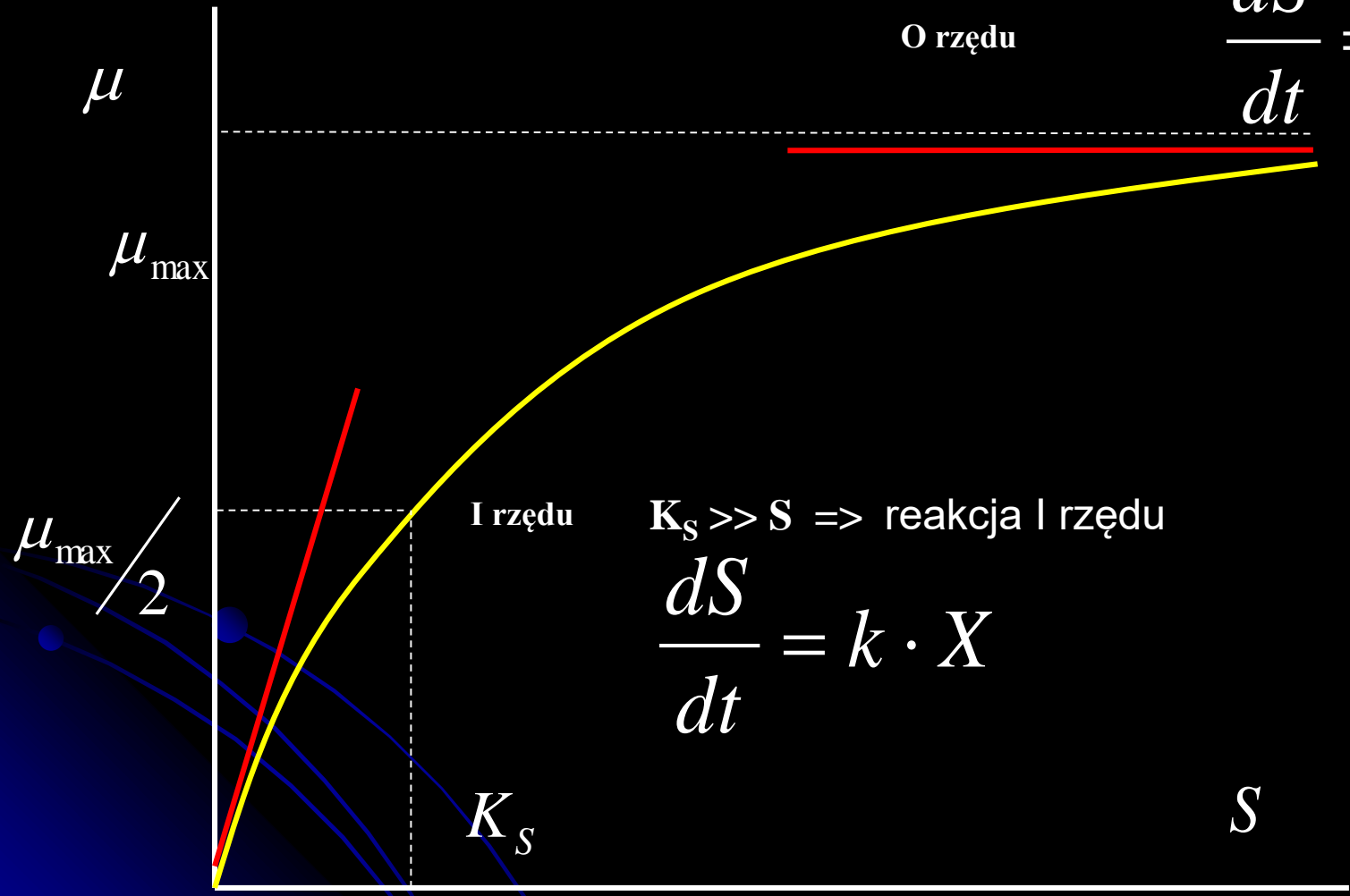
$$r_s = \frac{dS}{dt} = \frac{k \cdot S}{K_s + S} \cdot X$$

# Przykład: kinetyka biogeneratora

$K_S \ll S \Rightarrow$  reakcja zerowego rzędu

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k}{K_S} S \cdot X$$

O rzędu



$K_S \gg S \Rightarrow$  reakcja I rzędu

$$\frac{dS}{dt} = k \cdot X$$

I rzędu

Krzywa kinetyczna biogeneratora