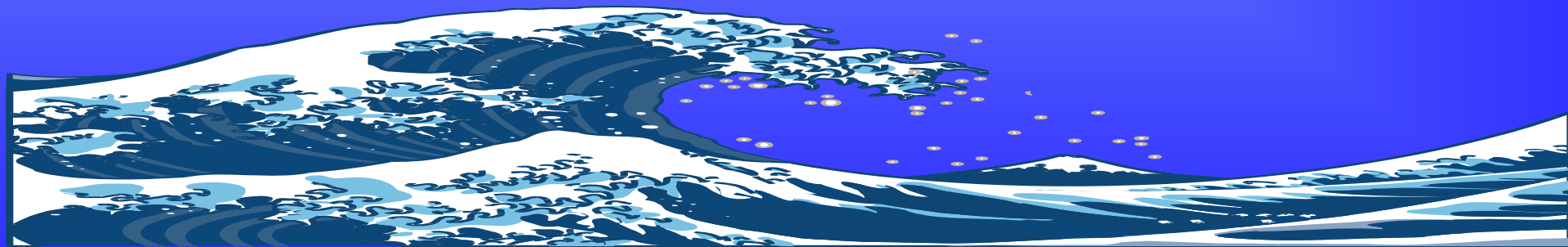


Kinetyka reakcji chemicznych

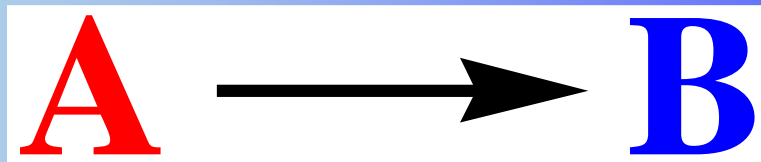
4.1.1. Miara szybkości reakcji chemicznej

4.1.2. Rząd reakcji, równanie kinetyczne

4.1.3. Kinetyka reakcji prostych

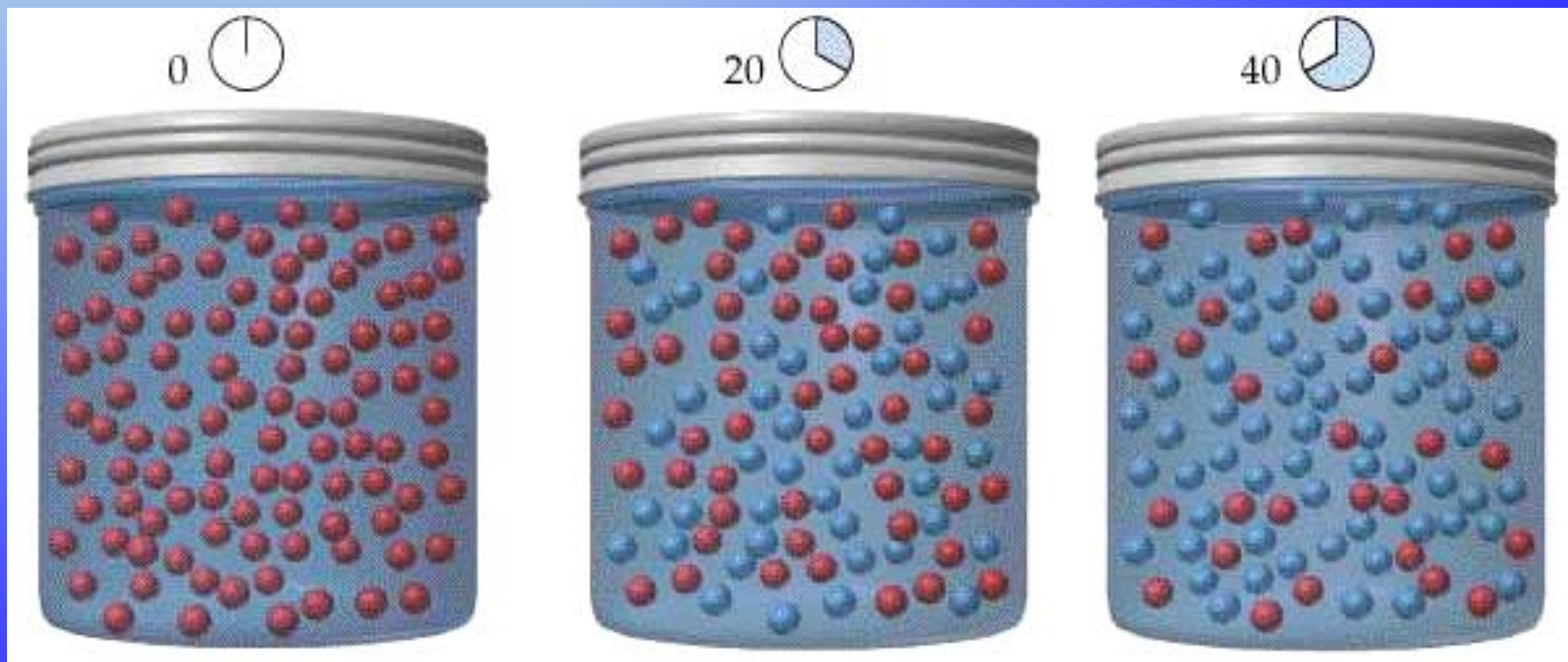


SZYBKOŚĆ REAKCJI HOMOGENICZNEJ

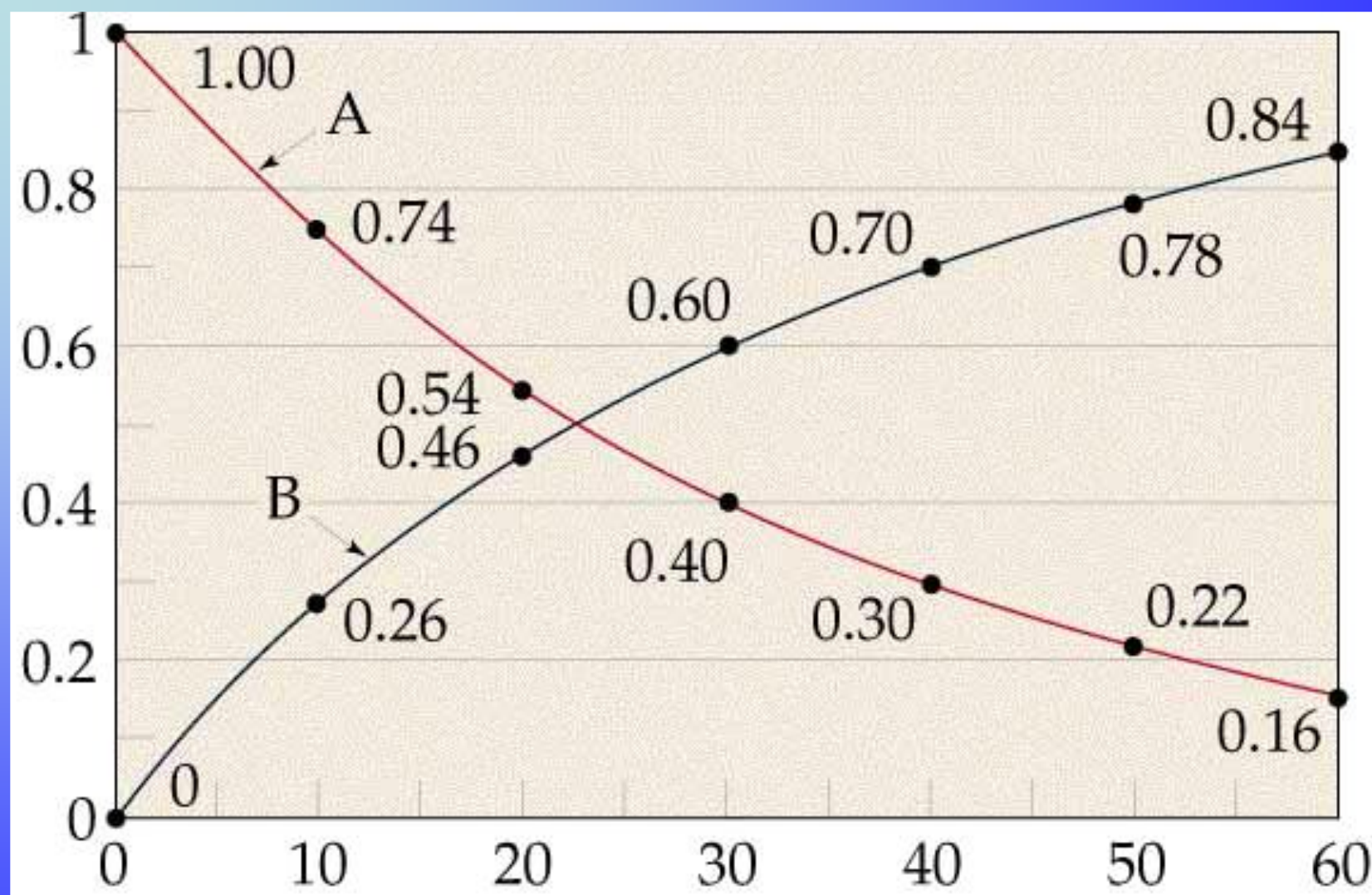


Skąd wiadomo, że reakcja zachodzi?

Co jest miarą szybkości reakcji?



SZYBKOŚĆ REAKCJI HOMOGENICZNEJ



Szybkość reakcji definiuje się jako stosunek zmiany stężenia substratów lub produktów reakcji do czasu zajścia tej zmiany.

SZYBKOŚĆ REAKCJI HOMOGENICZNEJ

Miarą szybkości reakcji w chwili t jest zmiana liczby moli któregoś z reagentów w przedziale czasu $[t, t+dt]$ odniesiona do jednostkowej objętości układu reagującego, (w stałej objętości układu odpowiada to zmianie stężenia reagenta w czasie).

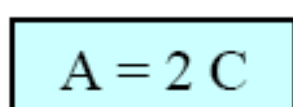
$$r = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{dt} \quad r' = \frac{d\xi}{dt}$$

Jednostki szybkości reakcji:

$[\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$, $[\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}]$, $[\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$, itp.

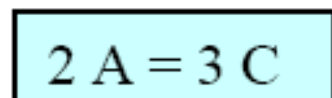
$[\text{Pa/s}]$ (dla reakcji w fazie gazowej)

$[\text{A}]$, $[\text{mA}]$, $[\mu\text{A}]$ (dla reakcji elektrodowych)



$$-dn_A = \frac{1}{2} dn_C$$

$$v_r = -\frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn_C}{dt}$$



$$-3dn_A = 2 dn_C$$

$$v_r = -\frac{1}{2} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{3} \frac{dn_C}{dt}$$

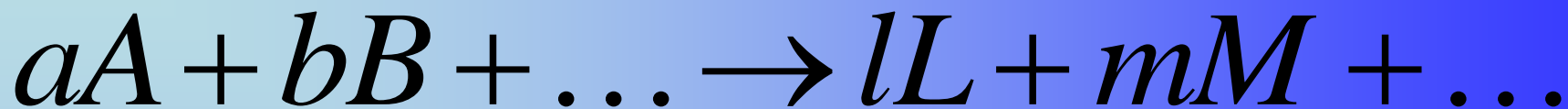
Przykład: analiza szybkości reakcji



$$r = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{4} \cdot \frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{d[O_2]}{dt}$$

Jeśli objętość reagentów zmienia się: np. w przypadku reakcji gazowej w warunkach przepływu reagentów pod stałym ciśnieniem

$$r = \frac{1}{\nu_i} \left[\frac{d(n_i/V)}{dt} \right] = \frac{1}{\nu_i} \left[\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt} - \frac{n_i}{V^2} \cdot \frac{dV}{dt} \right]$$



$$r = f(c_A, c_B, \dots, c_L, c_M, \dots)$$

Równanie kinetyczne reakcji:

$$r = k c_A^\alpha c_B^\beta \dots c_L^\lambda c_M^\mu \dots$$

k jest dla danego układu reagującego stałą zależną tylko od temperatury, zwaną *stałą szybkości reakcji*.

Wartość stałej szybkości k nie zależy od stężenia (choć może zależeć od ilości początkowe). Zależy ona od temperatury oraz od rodzaju reagentów (jest to wielkość charakterystyczna dla reakcji).

RZĄD REAKCJI – RÓWNANIE KINETYCZNE

Reakcja jest rzędu α ze względu na substancję A, rzędu β ze względu na B itd., a *rzędem reakcji* nazywamy sumę tych wykładników:

$$\text{rzęd reakcji} = \alpha + \beta + \dots + \lambda + \mu + \dots$$

Rzędem reakcji względem reagenta **A** nazywamy wykładnik potęgi, do której stężenie tego reagenta jest podniesione w równaniu kinetycznym, opisującym zależność chwilowej szybkości reakcji od stężenia tego reagenta.

Ogólny rząd reakcji

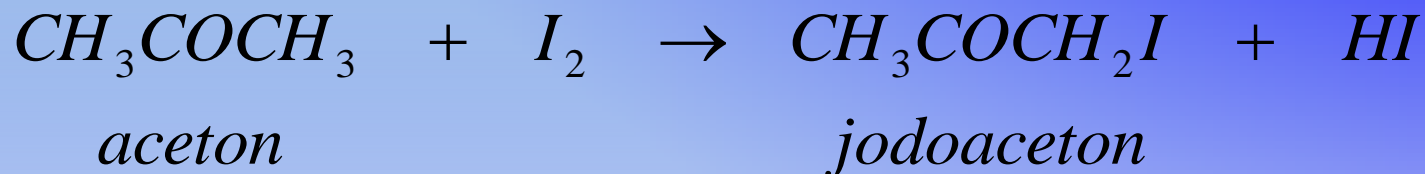
Jest on równy sumie wykładników przy stężeniach w równaniu kinetycznym reakcji. NIE jest to suma współczynników stechiometrycznych reakcji.

Przykłady:



jest to reakcja pierwszego rzędu, gdyż:

$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5]$$



jest to reakcja pierwszego rzędu, gdyż:

$$-\frac{d[CH_3COCH_3]}{dt} = k[CH_3COCH_3]$$

Przykłady:



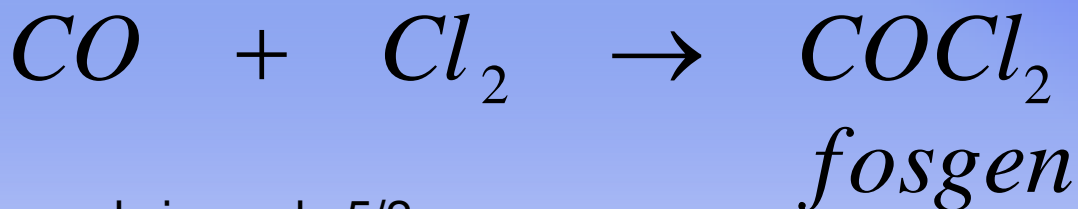
trójetyloamina

jodek etylu jodek

czteroetyloamoniowy

reakcja drugiego rzędu

$$-\frac{d[C_2H_5I]}{dt} = k[(C_2H_5)_3N] \cdot [C_2H_5I]$$



reakcja rzędu 5/2

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = k[CO] \cdot [Cl_2]^{3/2}$$

Przykłady:

Dla niektórych reakcji nie można posługiwać się pojęciem rzędu reakcji



Równanie kinetyczne

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

Przykład: Ustalanie rzędu reakcji.

Zmierzono szybkość pewnej reakcji uzyskując następujące dane:

| | | | | |
|--------------------------------|-----|-----|----|-----|
| $[J]/(10^{-3} \text{ M})$ | 5.0 | 8.2 | 17 | 30 |
| $V/(10^{-7} \text{ M s}^{-1})$ | 3.6 | 9.6 | 41 | 130 |

gdzie $[J]_0$ jest wartością początkową stężenia, natomiast V_0 początkową wartością szybkości reakcji

Jaka jest wartość rzędu tej reakcji? Jaka jest wartość stałej szybkości?

Rozwiązanie

$$V = k[J]^n$$

$$\text{stąd } \log V = n \log [J] + \log k$$

| | | | | |
|------------|------|------|------|------|
| $\log [J]$ | 0.70 | 0.91 | 1.23 | 1.48 |
| $\log V$ | 0.56 | 0.98 | 1.61 | 2.11 |

kolejne wartości $\log V_0$ rosną dwa razy szybciej niż $\log [J]_0$,
Wniosek: rząd reakcji wynosi 2.

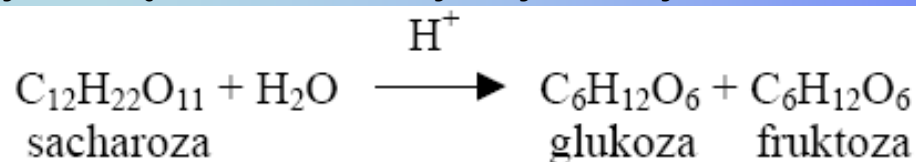
Stała szybkości:

$$\log k = 0.56 - 2(0.70) = -0.84$$

$$k = 0.15 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Przykłady:

Jaka jest rzędowość niniejszej reakcji?



$$v = k [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}] [\text{H}_2\text{O}]$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$$
$$k [\text{H}_2\text{O}] = k'$$

$$v = k' [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$$

nadmiar reagenta → reakcja I rzędu

$$v = k [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}] [\text{H}_2\text{O}] [\text{H}^+]$$

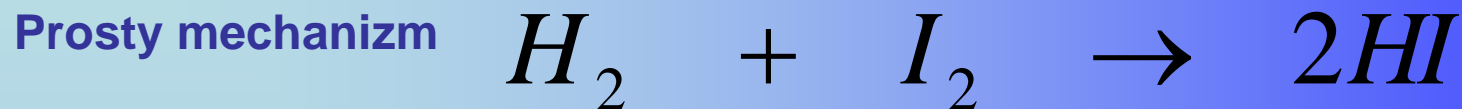
$$[\text{H}_2\text{O}] = \text{const} \quad (\text{roztwór rozcieńczony})$$
$$[\text{H}^+] = \text{const} \quad (\text{bufor})$$
$$k [\text{H}_2\text{O}] [\text{H}^+] = k''$$

k', k'' – pozorne stałe szybkości

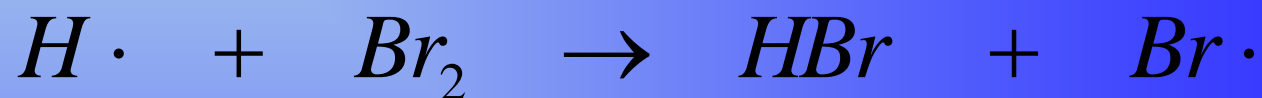
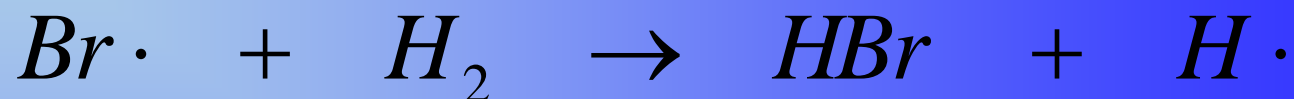
$$v = k'' [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$$

nadmiar reagenta, bufor → reakcja I rzędu

Cząsteczkowość reakcji - mechanizm



Złożony mechanizm



Reakcje homolityczne

- rozrywanie wiązanych par elektronowych cząsteczek
- produktami przejściowymi są na ogół: wolne atomy, wolne rodniki

Reakcje heterolityczne

- reakcja rozpadu, w których pękanie i tworzenie się nowych wiązań następuje bez rozdzielania i tworzenia nowych par elektronowych
- wiązająca para elektronowa zostaje w całości przy bardziej elektroujemnym atomie, w wyniku czego powstają jony

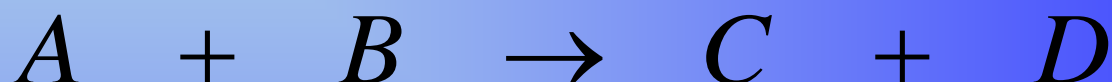
KINETYKA REAKCJI PROSTYCH

Reakcje rzędu pierwszego.

Do grupy tej należą reakcje rozpadu i izomeryzacji, formalnie jednocząsteczkowe (mimo że prawdziwy ich mechanizm jest z reguły bardziej złożony)



oraz niektóre reakcje dwucząsteczkowe, przebiegające formalnie według schematu



gdy jeden z substratów wprowadzony jest do układu w tak dużym nadmiarze, że jego stężenie może być uznane za stałe (np. woda w reakcji hydrolizy estrów prowadzonej w roztworze wodnym).

Szybkość reakcji pierwszego rzędu:

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

po przyjęciu stężenia początkowego substratu

$$c_{0,A} = a$$

oraz stężenia chwilowego produktu x

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

Reakcje rzędu pierwszego

Rozdzielając zmienne we wzorze i całkując obustronnie dostajemy:

$$\ln c_A = -kt + C$$

Stałą całkowania C wyznaczamy z warunków początkowych.

Ponieważ dla $t = 0$, $c_A = a$, więc $C = \ln a$,

$$\ln \frac{a}{c_A} = kt$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{c_A} = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{c_A}$$

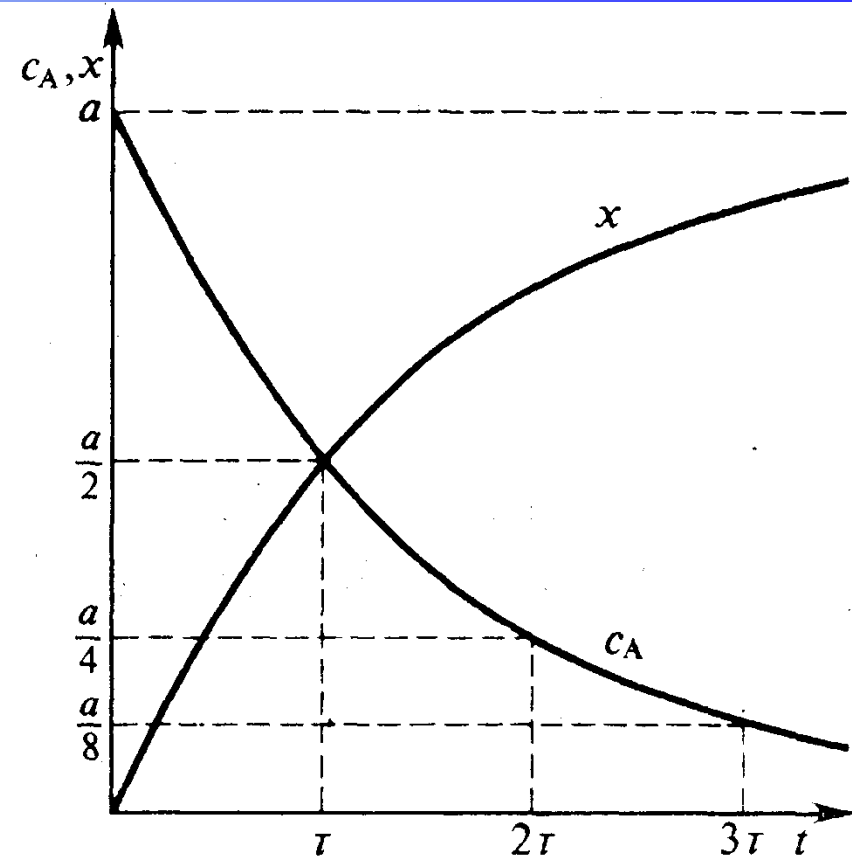
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

1. W reakcji pierwszego rzędu stężenie substratu A maleje wykładniczo z upływem czasu:

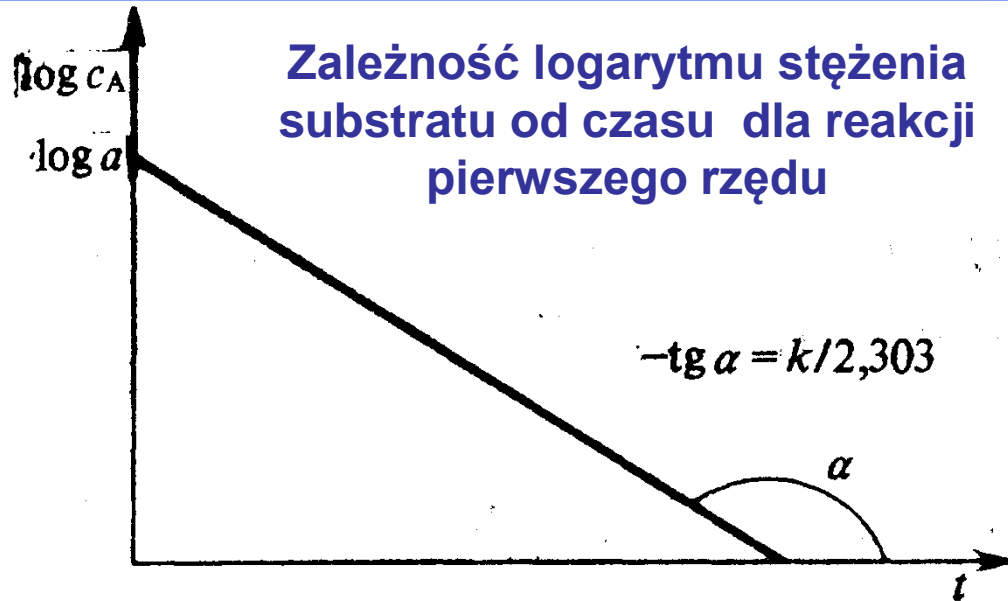
$$c_A = ae^{-kt}$$

2. Wymiar stałej szybkości k reakcji pierwszego rzędu przedstawia odwrotność czasu, a więc wartość liczbowa k zależy tu tylko od wybranych jednostek czasu, a nie zależy od jednostek stężenia.

Wykładnicza zależność stężenia substratu oraz produktu dla reakcji pierwszego rzędu



Zależność logarytmu stężenia substratu od czasu dla reakcji pierwszego rzędu



Okres połowicznej przemiany τ

- τ jest czasem, po którym $c_A = x = a/2$
- dla reakcji pierwszego rzędu τ nie zależy od stężenia początkowego można go obliczyć z wzoru:
- po czasach $2\tau, 3\tau, \dots$, stężenie c_A wynosi $a/4, a/8, \dots$

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

Przykłady reakcji I rzędu

Reakcjami pierwszego rzędu są:

Elementarne reakcje jednocząsteczkowe, jednakże tylko w warunkach omówionych poprzednio w związku z teorią takich reakcji

Reakcje dwucząsteczkowe przebiegające przy dużym nadmiarze jednego z reagentów

Reakcje złożone z kilku prostych elementarnych reakcji, wśród których najpowolniejsza jest reakcja jednocząsteczkowa, pierwszego rzędu

Przykłady:

- reakcje hydrolizy estrów
- reakcje inwersji sacharozy na glukozę i fruktozę prowadzone w rozcieńczonych roztworach wodnych, w obecności jonów wodorowych jako katalizatora.
- reakcja jodowania acetonu).

Przykład Reakcja N_2O_5 z ciekłym bromem

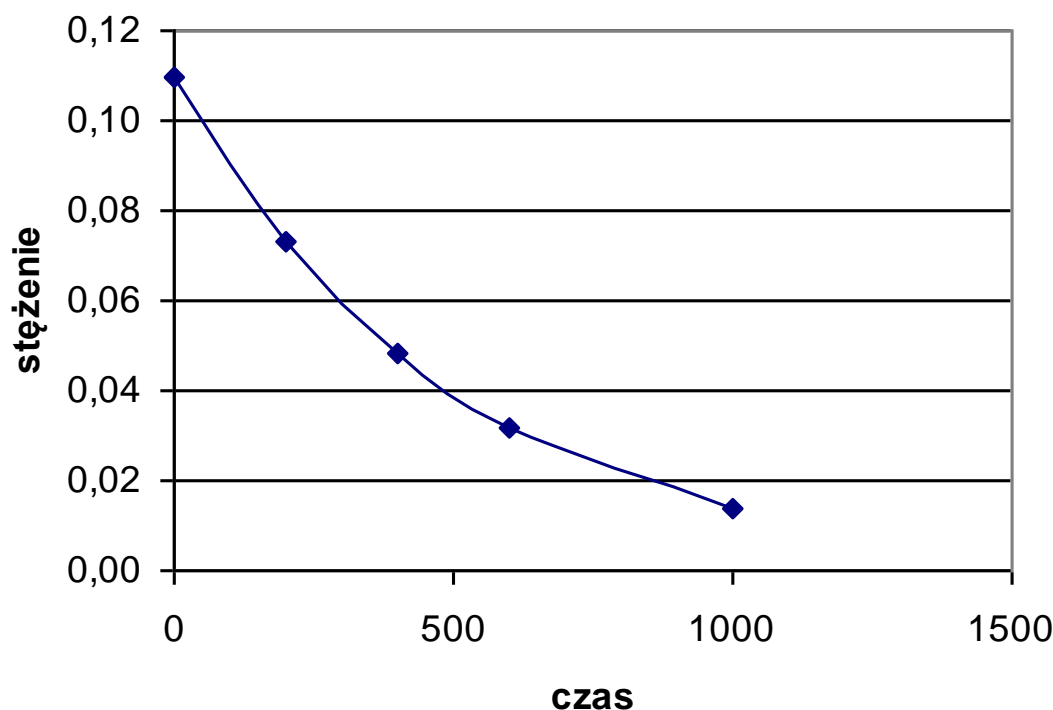
Czy jest możliwe przewidzenie rzędowości i ustalenie wartości stałej szybkości reakcji znając wartości chwilowych zmian stężenia reagentów? Eksperymentalne wartości zmian stężenia N_2O_5 w czasie:

| t/s | 0 | 200 | 400 | 600 | 1000 |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $[N_2O_5]/M$ | 0.110 | 0.073 | 0.048 | 0.032 | 0.014 |

Rozwiązanie

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{c_A} =$$
$$= \frac{-1}{1000s} \ln \frac{0.014}{0.110}$$
$$k = 2.1 \cdot 10^{-3} s^{-1}$$

Graficzna prezentacja sugeruje, że stężenie N_2O_5 maleje o ten sam procent (33-34%) każdorazowo co 200 s. Jest to zatem reakcja I rzędowa.



Przykład

Czas połowicznego rozpadu dla reakcji pierwszorzędowej katalizowanej obecnością enzymu wynosi 138 s. Ile czasu upłynie od chwili początkowej, w której stężenie substratu wynosi 1.28 mmol/dm³, do momentu, w którym stężenie spadnie do wartości 0.040 mmol/dm³?

Rozwiązanie

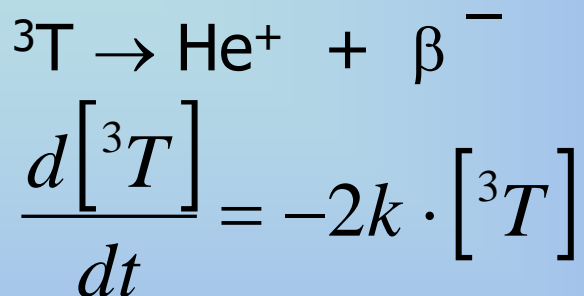
$$k = \frac{\ln 2}{\tau} = \frac{0,693}{138 \text{ s}} = 5.02 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$t = -\frac{1}{k} \ln \frac{c_A}{a} = -\frac{1}{5.02 \cdot 10^{-3}} \ln \frac{0.040}{1.28}$$

$$t = \underline{\underline{690 \text{ s}}}$$

Przykład: Rozkład promieniotwórczy

zachodzi zgodnie z mechanizmem reakcji I rzędowej, np. rozpad trytu:



$$[{}^3\text{T}] = [{}^3\text{T}]_0 \cdot \exp(-2kt)$$

(okres połowicznej przemiany 12.3 roku)

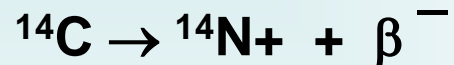
Naturalnie występujące radioizotopy.

| nazwa | radioizotop | Czas połowicznego rozpadu | Typ promieniowania |
|--------|---------------------|-------------------------------|--------------------|
| węgiel | ${}^{14}\text{C}$ | 5730 lat | β |
| potas | ${}^{40}\text{K}$ | $1.3 \times 10^9 \text{ lat}$ | β, γ |
| rad | ${}^{226}\text{Ra}$ | 1600 lat | α, γ |
| uran | ${}^{238}\text{U}$ | $4.5 \times 10^9 \text{ lat}$ | α, γ |

Rozpad izotopu węgla C

Willard F. Libby - nagroda Nobla w 1960 za opracowanie metody datowania geologicznego za pomocą węgla ^{14}C .
Półowiczny okres rozpadu ^{14}C wynosi 5568 lat.

Promieniowanie kosmiczne reagując z węglem utlenia go, do CO_2 . Może on zostać przyswajany przez organizmy w cyklu naturalnego obiegu węgla w przyrodzie. Po śmierci organizmu rozpoczyna tykanie swój zegar:



Po około 10 okresach półowicznej przemiany stężenie ^{14}C spada do poziomu tła.

Izotopy węgla: ^{12}C - 98.89%;
 ^{13}C - 1.11%;
 ^{14}C - 0.00000000010%.





Datowanie

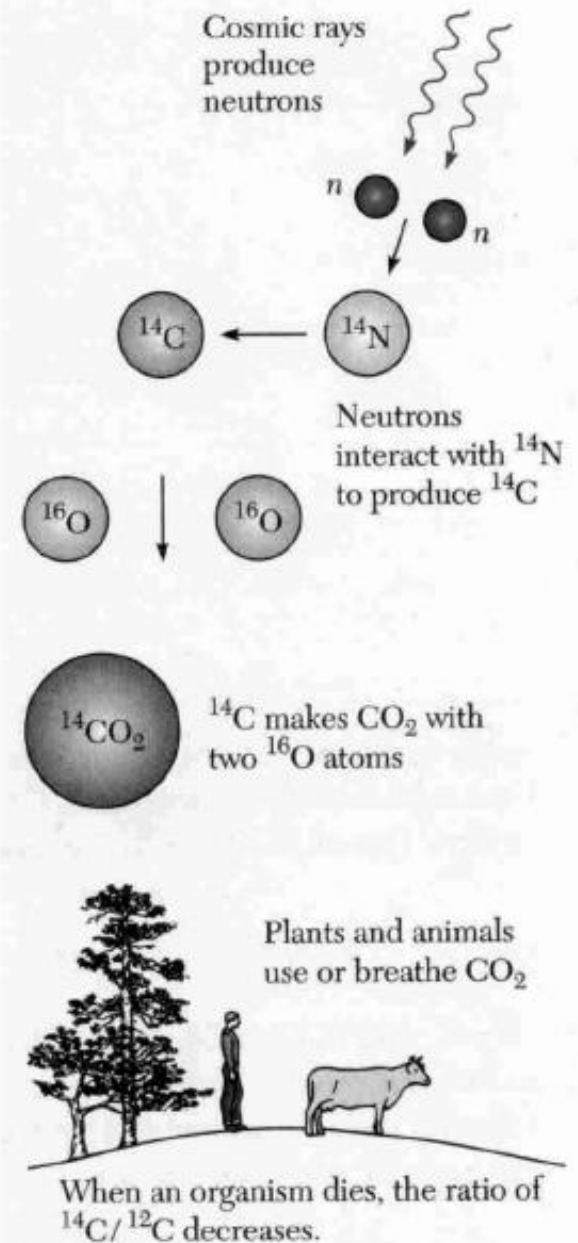
■ ^{14}C

■ Promienie kosmiczne generują ^{14}C w górnych warstwach atmosfery. W gazowym CO_2 stosunek $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ jest stały

$$^{14}\text{C} / ^{12}\text{C} = 1.2 \times 10^{-12}$$

■ W organizmach nieżywych ^{14}C nie jest dalej absorbowane i stosunek $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ maleje z czasem.

■ Czas połowicznego zaniku ^{14}C
 $t_{1/2} = 5730$ lat.



Przykład:

Wyznaczanie rzędowości i stałej szybkości reakcji I rzędowej

W pewnej reakcji pierwszego rzędu przereagowało w ciągu 17 minut 50% substratu. Obliczyć, po jakim czasie przereaguje 90%, a po jakim — 99% substratu.

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{c_A} = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{c_A}$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{c_{0,A}}{c_A} = \frac{\tau}{\ln 2} \cdot \ln \frac{c_{0,A}}{c_A} \quad \tau = \frac{\ln 2}{k}$$

Wprowadzając podane w temacie wartości liczbowe znajdujemy, że czas potrzebny do przereagowania 90% substratu wynosi

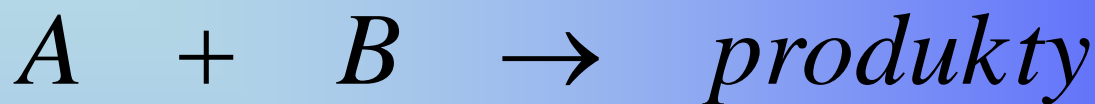
$$t = \frac{17}{0,693} 2,303 \log \frac{100}{10} = 56,5 [\text{min}] = 3,39 \cdot 10^3 [\text{s}]$$

a czas, w którym przereaguje 99% substratów

$$t = \frac{17}{0,693} 2,303 \log \frac{100}{1} = 111 [\text{min}] = 6,78 \cdot 10^3 [\text{s}]$$

KINETYKA REAKCJI PROSTYCH

Reakcje drugiego rzędu



Szybkość takiej reakcji można przedstawić równaniem:

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

Jeśli początkowe stężenia substratów **A** i **B**, wynoszące odpowiednio a i b , są sobie równe, to także $c_A = c_B = c$

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

KINETYKA REAKCJI PROSTYCH

Reakcje trzeciego rzędu



przy jednakowych stężeniach początkowych substratów $a = b = d$.

$$-\frac{dc}{dt} = kc^3 \qquad \frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$$

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{a^2} \right) = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right)$$

Wykres przedstawiający $1/c^2$ jako funkcję t pozwala wyznaczyć graficznie wartość k .

Okres połowicznej przemiany τ

$$\tau = \frac{3}{2ka^2}$$

KINETYKA REAKCJI PROSTYCH

Reakcje rzędu zerowego

Szybkość reakcji rzędu zerowego jest stała, niezależna od stężeń reagentów.

$$r = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{dt} = k \quad - \frac{dc_A}{dt} = k \quad \frac{dx}{dt} = k$$

Całkowanie tych równań z warunkiem początkowym $c_A = a$ (albo odpowiednio $x = 0$) dla $t = 0$ daje wynik:

$$k = \frac{a - c_A}{t} = \frac{x}{t}$$

Okres połowicznej przemiany τ

$$\tau = \frac{a}{2k}$$

Z reakcjami rzędu zerowego spotyka się stosunkowo rzadko, w szczególności:

- gdy stężenie substratu w fazie reagującej jest stałe, uwarunkowane równowagą z substratem w innej fazie — np. gdy rozpada się gazowy N_2O_5 pozostający w równowadze z N_2O_5 stałym.
- Podobna sytuacja zachodzi w niektórych niejednorodnych procesach katalitycznych, kiedy reagują tylko cząsteczki zaadsorbowane na katalizatorze, a powierzchnia jego jest stale nasycona zaadsorbowaną substancją (np. termiczny rozkład NH_3 na katalizatorze wolframowym przy niezbyt niskich ciśnieniach NH_3 nad katalizatorem)
- W niektórych reakcjach fotochemicznych zachodzących w -takich warunkach, że szybkość ich zależy tylko od natężenia światła wywołującego reakcję.

Reakcje rzędu zerowego

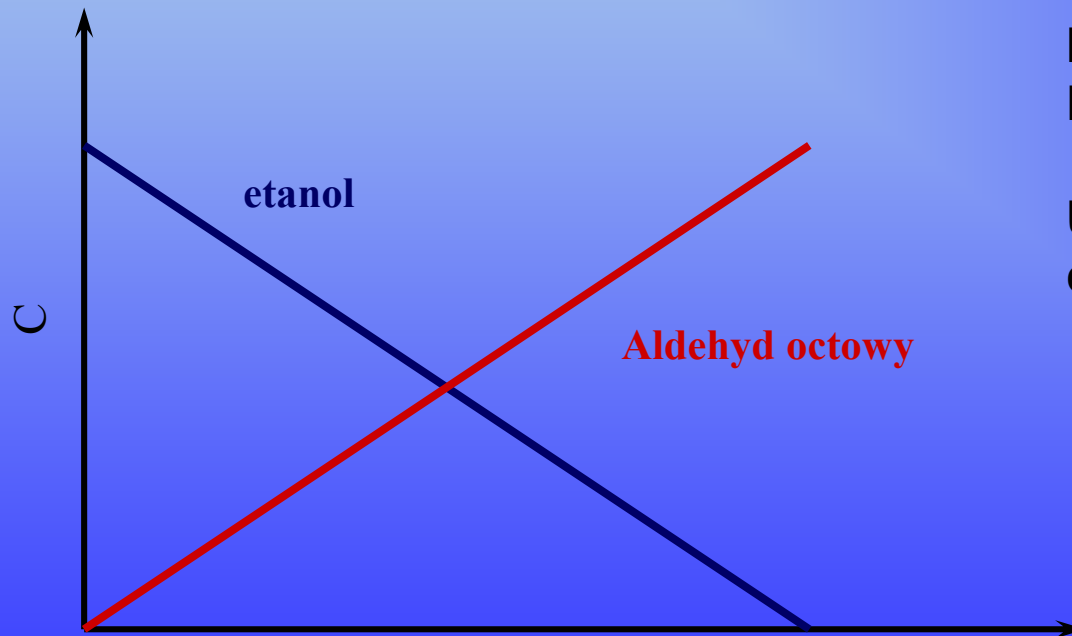
Przykład:



$$v = -\frac{d[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]}{dt} = \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_0$$

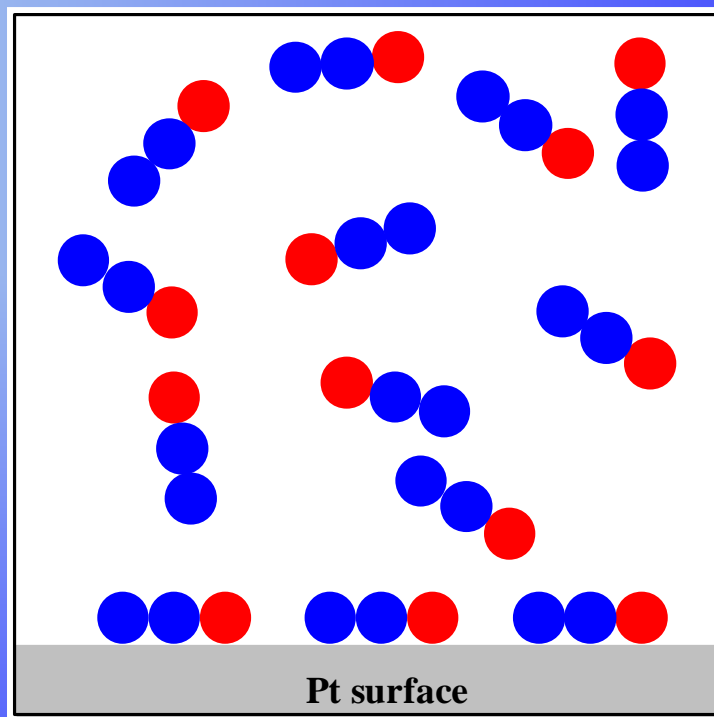
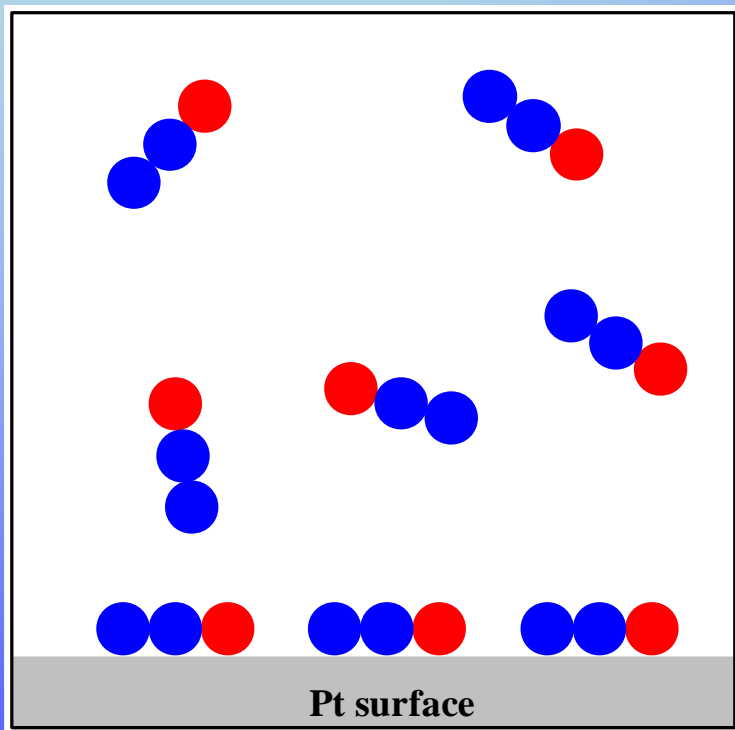
**NAD⁺ jest buforowany
Enzym jest nasycony**

**Uwaga: reakcja nie może być
cały czas zerowego rzędu**



Reakcje rzędu zerowego

Reakcja katalizowana za pomocą platyny



Skoro reakcja jest katalizowana na platynie, to dostęp do jej powierzchni limituje szybkość reakcji. Niezależnie od stężenia reagentów szybkość reakcji katalitycznej będzie jednakowa.

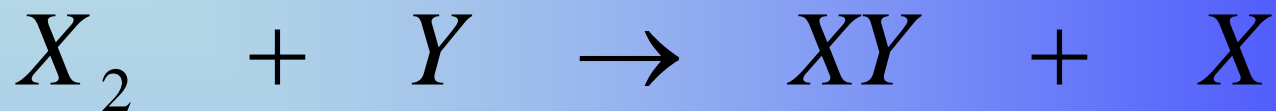
Porównanie kinetyki różnych rzędów

| <i>rzęd reakcji</i> | <i>postać liniowa</i> | <i>stała szybkości</i> | <i>jednostka stałej k</i> |
|------------------------|-----------------------|------------------------|---------------------------|
| zero | $c \sim t$ | $dc/dt = k$ | $M s^{-1}$ |
| Pierwszorzędowa | $\ln(c) \sim t$ | $dc/dt = kc$ | s^{-1} |
| Drugorzędowa | $1/c \sim t$ | $dc/dt = kc^2$ | $M^{-1} s^{-1}$ |
| | $\ln(c_A/c_B) \sim t$ | $dc/dt = kc_A c_B$ | $M^{-1} s^{-1}$ |
| rzędu n ($n \neq 1$) | $1/c^{n-1} \sim t$ | $dc/dt = kc^n$ | $M^{-(n-1)} s^{-1}$ |

Przykład:

Jak rozpoznać rząd reakcji ?

Jak napisać prawidłowo równanie kinetyczne reakcji?



| Eksperyment | Stężenie początkowe mol / dm ³ | | Szybkość początkowa |
|-------------|--|------|----------------------------|
| | X ₂ | Y | mol / (dm ³ s) |
| 1 | 0,45 | 0,27 | 10,8 |
| 2 | 0,15 | 0,27 | 1,2 |
| 3 | 0,45 | 0,09 | 3,6 |

Rozwiązanie:

$$10,8 : 1,2 = 9 = 3^2$$

gdy stężenie zmaleło trzykrotnie szybkość
zmaleła dziewięciokrotnie

$$10,8 : 3,6 = 3$$

gdy stężenie zmaleło trzykrotnie szybkość
zmaleła również trzykrotnie

$$r = k \cdot [X_2]^2 \cdot [Y]$$