



Kinetyka reakcji chemicznych

Spalanie 2017

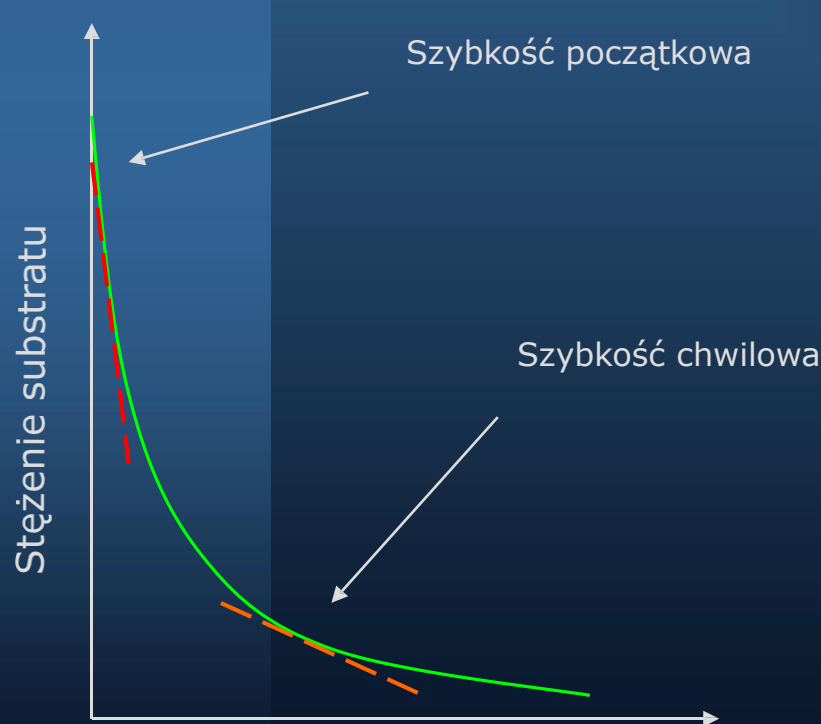


Czym zajmuje się kinetyka chemiczna?

- **Badaniem szybkości** reakcji chemicznych poprzez analizę eksperymentalną i teoretyczną.
- Zdefiniowanie równania kinetycznego dla danej reakcji wymaga danych eksperymentalnych dotyczących głównie zależności między **stężeniem** reagentów a **szybkością** reakcji.
- Wpływem różnych **zmiennych** na szybkość reakcji, takich jak temperatura czy obecność katalizatorów.
- Zebrane dane eksperymentalne, poddawane są analizie teoretycznej w celu ustalenia **mechanizmu**, **stechiometrii** reakcji oraz dopasowania odpowiedniego równania kinetycznego.

Szybkość reakcji chemicznej zależy od częstości tzw. zderzeń efektywnych cząstek chemicznych, tzn. zderzeń prowadzących do zajścia reakcji. Zderzenie efektywne może nastąpić tylko wówczas, gdy cząstki chemiczne obdarzone są dostatecznie dużą energią, tzw. **energiami aktywacji**.

Szybkość reakcji chemicznej określa się jako przyrost stężenia molowego produktów reakcji (c_p) lub zmniejszenie stężenia substratów (c_s) w czasie.



$$v_{\text{śr}} = \frac{dc_p}{dt} = - \frac{dc_s}{dt}$$

Szybkość w określonym momencie definiuje się terminem **szybkości chwilowej**, która określa nachylenie stycznej do krzywej przedstawiającej stężenie molowe substratu w funkcji czasu.

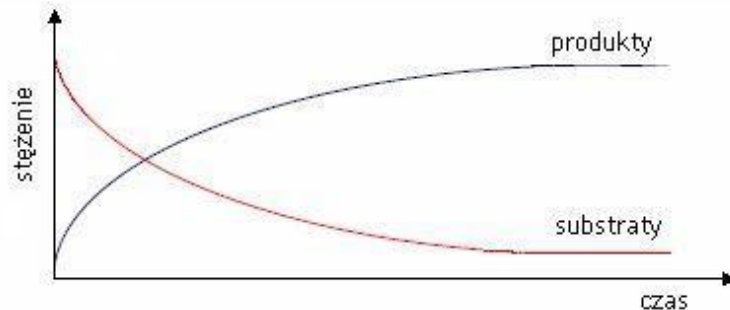
Kinetyka chemiczna jest to nauka zajmująca się badaniem przebiegu reakcji chemicznej w czasie (więc szybkością reakcji) i wpływem różnych czynników na jej przebieg.

Szybkość reakcji (v) wyrażana jest jako zmiana stężenia molowego produktu ($\Delta c_{\text{produktu}}$) lub substratu ($\Delta c_{\text{substratu}}$) reakcji w zachodzącej w jednostce czasu (Δt):

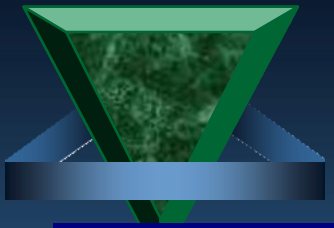
$$v = \frac{\Delta c_{\text{produktu}}}{\Delta t}$$

$$v = -\frac{\Delta c_{\text{substratu}}}{\Delta t}$$

$$[\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$$

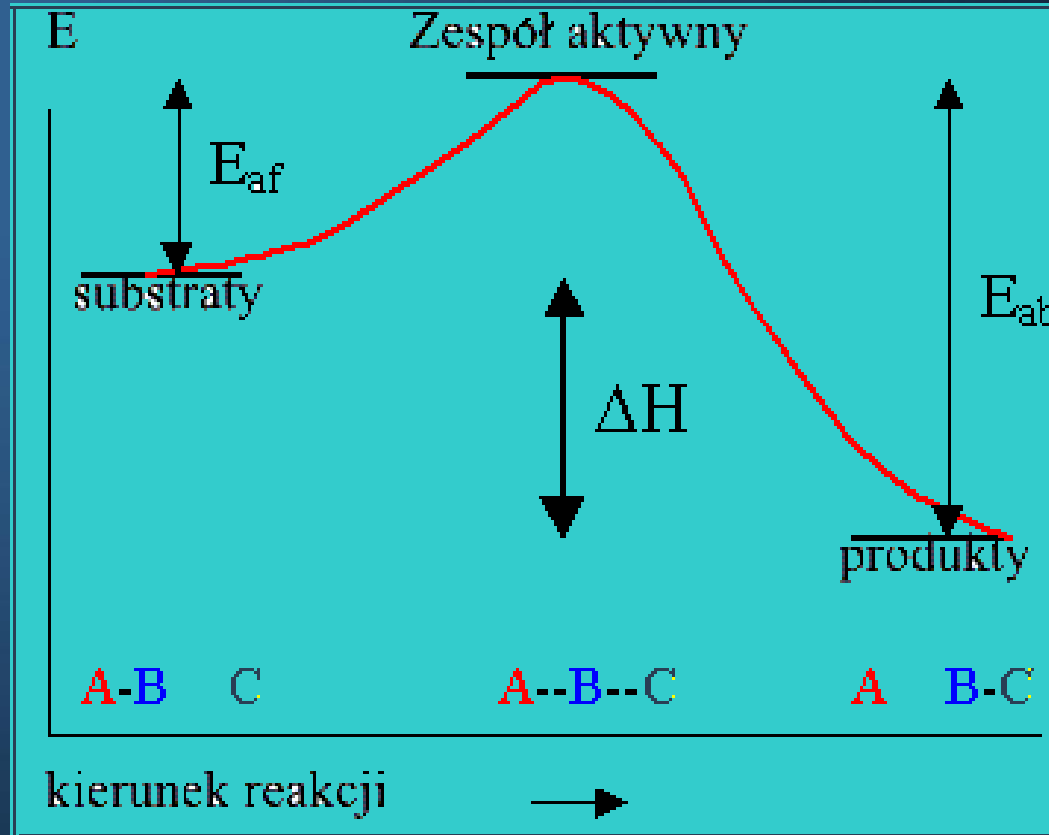
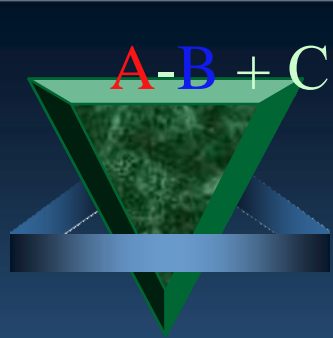


Rysunek 1. Zmiana stężenia substratów i produktów reakcji w funkcji czasu.



Szybkość reakcji chemicznej zależy od częstości tzw. zderzeń efektywnych cząstek chemicznych, tzn. zderzeń prowadzących do zajścia reakcji. Zderzenie efektywne może nastąpić tylko wówczas, gdy cząstki chemiczne obdarzone są dostatecznie dużą energią, tzw. energiją aktywacji.

W momencie efektywnego zderzenia się cząstek następuje przegrupowanie ich elektronów walencyjnych i jako stadium przejściowe tworzy się niestabilny układ zwany stanem przejściowym lub kompleksem aktywnym. Ten natomiast rozpada się samorzutnie z określoną szybkością na produkt reakcji lub z powrotem na substrat.



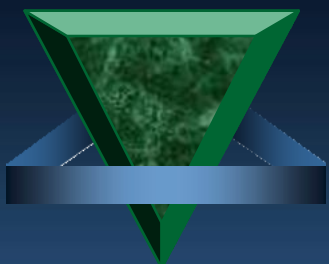
Jeżeli energia produktów jest mniejsza od energii substratów to mamy do czynienia z **reakcją egzotermiczną** (wydzielanie ciepła).

Jeżeli energia produktów jest większa od energii substratów to jest to **reakcją endotermiczną** (pochłanianie ciepła).



Najważniejszymi czynnikami decydującymi o szybkości reakcji chemicznej są:

- ✓ rodzaj reagujących substancji oraz ich rozdrobnienie
- ✓ stężenie reagujących substancji lub ciśnienie gazów (jeżeli reakcja przebiega w fazie gazowej),
- ✓ temperatura,
- ✓ środowisko reakcji,
- ✓ obecność katalizatorów.



WPŁYW STĘŻENIA NA SZYBKOŚĆ REAKCJI

Im stężenie reagujących substancji jest większe tym większa jest szybkość reakcji, gdyż prawdopodobieństwo zderzenia się cząstek jest większe. Ze wzrostem stężenia rośnie całkowita liczba zderzeń, a więc i zderzeń efektywnych.



szybkość reakcji w danym momencie jest określona równaniem:

$$V = k \cdot [A]^a [B]^b$$

[A] i [B] - stężenia molowe substratów w danej chwili

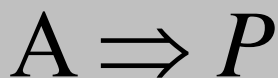
k - współczynnik proporcjonalności, stała szybkości reakcji,

ma określoną wartość dla danej reakcji, nie zależy od stężenia substancji, zależy od temperatury i obecności katalizatora.

Szybkość reakcji jest wprost proporcjonalna do iloczynu stężeń substratów.

Równanie kinetyczne

W większości przypadków szybkość reakcji jest proporcjonalna do stężeń molowych reagentów. Zależność tą opisuje **równanie kinetyczne**, które określa się eksperymentalnie.



$$v = k[A]$$

v = szybkość reakcji

k = stała szybkości reakcji=

$k = k_0 \exp(-E/RT)$

$[A]$ = stężenie molowe substratu

Stała szybkości reakcji (k) jest wielkością charakterystyczną dla danej reakcji niezależną od stężeń reagentów

Równanie kinetyczne klasyfikuje reakcje chemiczne ze względu na ich kinetykę. Reakcje, których zależność szybkości od stężenia zmienia się w podobny sposób, będą opisywane za pomocą **wspólnego równania**.



WPŁYW TEMPERATURY NA SZYBKOŚĆ REAKCJI

✓ Wzrost temperatury powoduje wzrost szybkości reakcji, gdyż rośnie średnia prędkość cząstek, a w związku z tym zwiększa się ich energia kinetyczna i liczba zderzeń, a dzięki temu rośnie liczba zderzeń efektywnych.

✓ W reakcjach homogenicznych wzrost temperatury o 10° powoduje wzrost szybkości reakcji 2-4 krotny. Podwyższenie temperatury powoduje wzrost stałej szybkości (k) w równaniu kinetycznym. Liczba określająca ile razy wzrośnie stała k, jest nazywana współczynnikiem temperaturowym (θ). W myśl reguły von't Hoffa:

$$\theta = \frac{k_{T+10}}{k_T}$$



WPLÝW ŚRODOWISKA

- ✓ Przebieg reakcji zależy od stanu skupienia. O ile reakcja przebiega w fazie gazowej, to cząsteczki mają dużą swobodę poruszania się.
- ✓ W roztworach przebieg reakcji zależy od charakteru rozpuszczalnika i rodzaju budowy reagujących związków. W rozpuszczalnikach polarnych łatwiej reagują związki o budowie polarnej, a związki o budowie niepolarnej łatwiej reagują w rozpuszczalnikach niepolarnych
- ✓ Odczyn środowiska



WPŁYW KATALIZATORA NA SZYBKOŚĆ REAKCJI

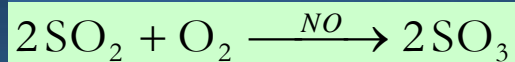
Katalizatorem nazywa się substancję, której obecność w mieszaninie reagentów wpływa na szybkość reakcji. Katalizatory nie zużywają się w reakcji, chociaż często zmieniają swą postać.

- Katalizatory dodatnie przyspieszają reakcję.
- Katalizatory ujemne (inhibitory) opóźniają reakcję.

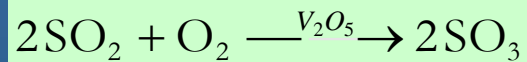
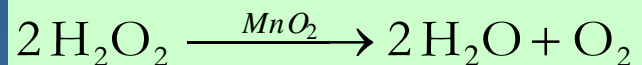
Zjawisko przyspieszania lub opóźniania reakcji pod wpływem katalizatora nosi nazwę **katalizy**.

Rodzaje katalizy:

- ✓ Homogeniczna – jednofazowa, np.

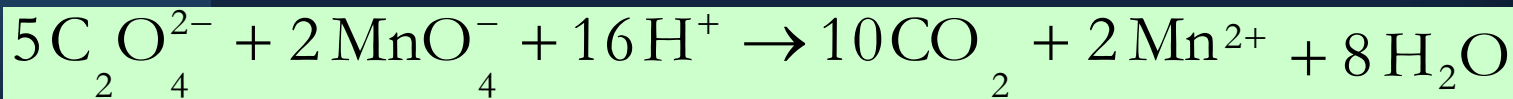


- ✓ Heterogeniczna – wielofazowa, np.



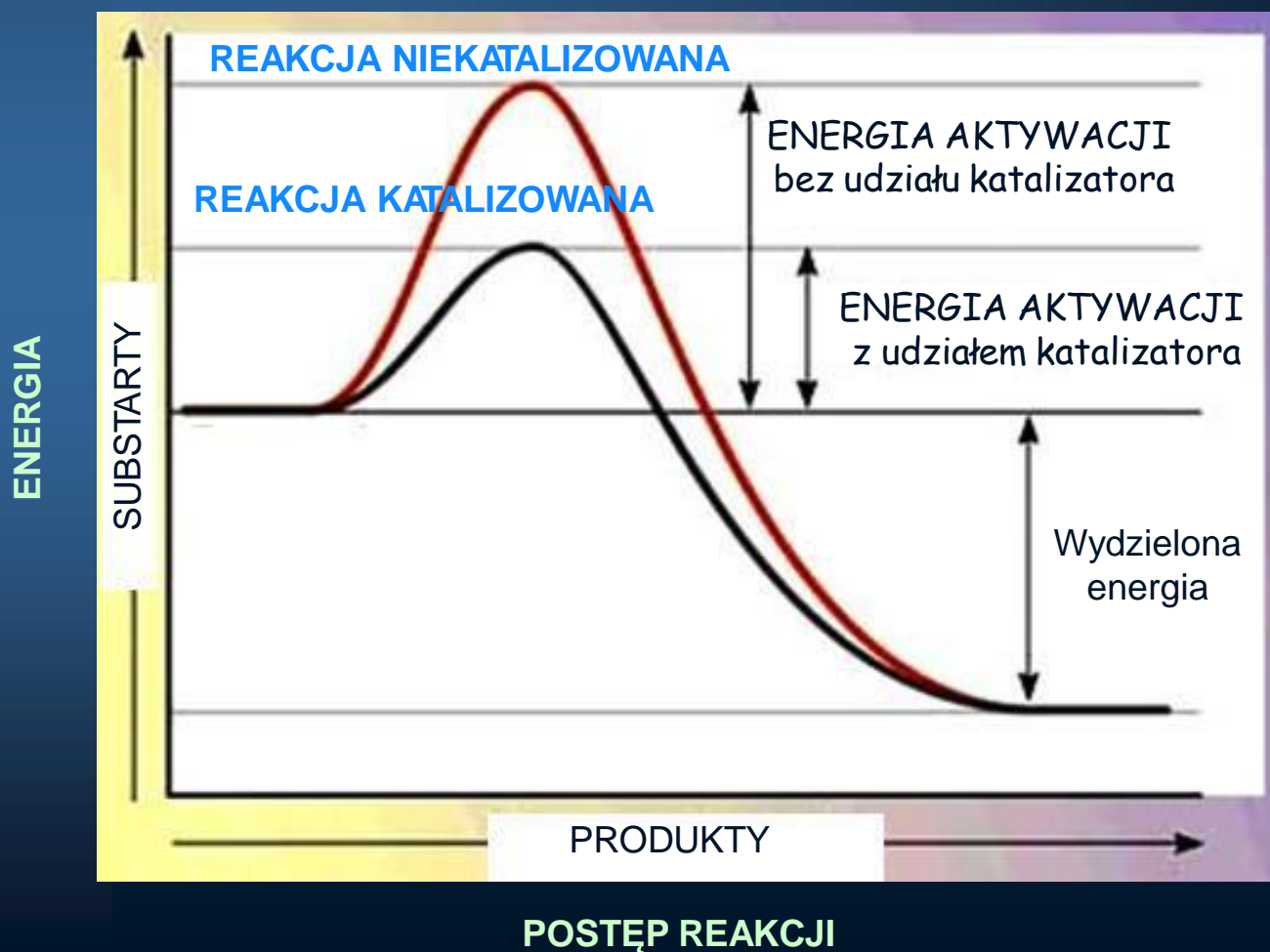
Reagentami są ciecze lub gazy, a katalizator występuje w fazie stałej (kontakt) - kataliza kontaktowa.

- ✓ Reakcje, w których rolę katalizatora spełnia produkt lub substrat reakcji nazywamy autokatalizą.



Mechanizm działania katalizatora

Udział katalizatora sprowadza się, do obniżenia energii aktywacji katalizowanej reakcji, a co za tym idzie przyspieszenia reakcji i osiągnięcia stanu równowagi w krótszym czasie.





PRAWO DZIAŁANIA MAS (RÓWNOWAGA REAKCJI CHEMICZNEJ)

Prawo Guldberga - Waage'go

- ✔ Na ogół wszystkie reakcje chemiczne są odwracalne.
- ✔ Reakcje nieodwracalne należą do wyjątków i biegną z reguły wtedy, gdy jeden z produktów opuszcza środowisko reakcji.

Dla reakcji: $aA + bB = cC + dD$

Szybkość v_1 przemiany substratów w produkty będzie zgodnie z równaniem opisana równaniem:

$$v_1 = k_1 \cdot [A]^a [B]^b$$

Szybkość v_2 odwrotnej przemiany będzie wynosiła.

$$v_2 = k_2 \cdot [C]^c [D]^d$$

Po pewnym czasie trwania reakcji ustali się stan równowagi chemicznej, w którym szybkości reakcji w obu kierunkach będą równe.

$$v_1 = v_2$$
$$k_1 \cdot [A]^a [B]^b = k_2 \cdot [C]^c [D]^d$$

Po przekształceniu równania otrzymamy:


$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K$$

Iloraz dwóch stałych szybkości reakcji k_1 i k_2 jest w danej temperaturze stały.

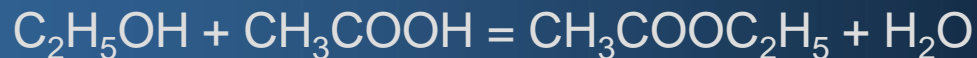


Stała K wyraża prawo działania mas

W stanie równowagi chemicznej (dla $T=\text{const}$) stosunek iloczynu stężeń molowych produktów reakcji do stosunku iloczynu stężeń molowych substratów jest wielkością stałą, przy czym wartości stężenia produktu i substratu należy podnieść do potęgi równej współczynnikowi stechiometrycznemu danego reagenta.

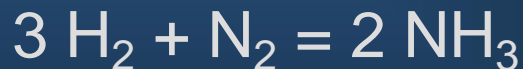


Stężeniowa stała równowagi K opisuje stan równowagi w roztworach,
np.



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

Dla reakcji biegnącej w fazie gazowej, zamiast stężeń we wzorze wygodniej jest stosować ciśnienia cząstkowe reagentów
np.



$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}$$

Stałą K_p nazywamy ciśnieniową stałą równowagi.



Wpływ warunków zewnętrznych na stan równowagi (reguła przekory)

Prawo Le Chateliera-Brauna

Stan równowagi chemicznej może ulec zakłóceniu wskutek zmiany:

- ✔ stężenia lub ciśnienia (dla reagentów gazowych)
- ✔ temperatury.

Jeżeli układ będący w stanie równowagi poddamy działaniu bodźca zewnętrznego (tj. zmiana stężenia reagentów, zmiana ciśnienia lub temperatury), to w układzie tym zajdą takie przemiany, które działanie tego bodźca zmniejszą.

Jeżeli stan równowagi chemicznej zostanie zakłócony, w układzie rozpocznie się taka przemiana, która będzie przeciwdziałać zakłóceniom, prowadząc do ponownego osiągnięcia stanu równowagi.



Wpływ stężenia reagentów na stan równowagi

Jeżeli do układu w stanie równowagi dodatkowo wprowadzimy pewną ilość reagenta (substratu lub produktu) to stan równowagi przesunie się w kierunku zmniejszenia jego wartości w układzie. Podobnie, jeżeli z układu usuniemy pewną ilość jednego składnika, to zajdą przemiany, które zmniejszą jego ubytek.

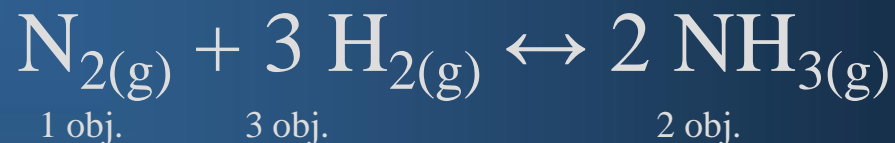


Wprowadzenie substratu do układu w stanie równowagi powoduje przesunięcie równowagi reakcji w prawo.

Wprowadzenie produktu przesuwa równowagę reakcji w lewo.

Wpływ ciśnienia na stan równowagi

- ▼ Na położenie stanu równowagi w układzie gazowym wpływa zmiana ciśnienia reagentów.



W przypadku gdy w układzie zostanie zwiększone ciśnienie, równowaga reakcji przesunie się w kierunku, aby zmniejszyła się liczba moli cząsteczek, w skutek czego nastąpi zmniejszenie ciśnienia, czyli w kierunku syntezy amoniaku.

Ogólnie:

Wzrost ciśnienia powoduje przesunięcie równowagi reakcji w prawo, wtedy gdy

$$V_s > V_p$$

Jeżeli zachodzącej reakcji towarzyszy wzrost objętości, czyli $V_s < V_p$, to wzrost ciśnienia sprzyja przebiegowi reakcji w lewo.

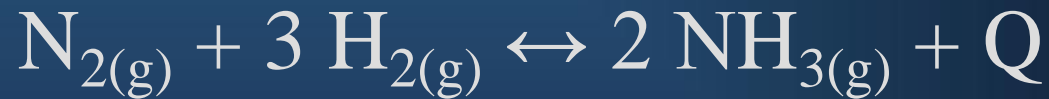
Obniżenie ciśnienia przesuwa równowagę reakcji w lewo, gdy $V_s > V_p$ lub w prawo, gdy $V_s < V_p$

W przypadku gdy objętość produktów jest równa objętości substratów, wówczas ciśnienie nie ma wpływu na położenie stanu równowagi.



Wpływ zmian temperatury na położenie stanu równowagi

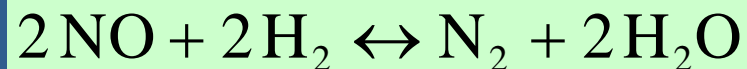
- ✓ Ogrzewanie układu, w którym przebiega reakcja egzotermiczna przesuwa równowagę reakcji w lewo (ciepło traktuje się jako produkt), a w przypadku reakcji endotermicznej w prawo.



Zmiana temperatury powoduje przesunięcie położenia stanu równowagi i jednocześnie zmianę wartości stałej równowagi.

ZADANIE I

Jak zmieni się szybkość (ile krotnie) reakcji:



przebiegającej według równania kinetycznego:

$$V = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

jeśli stężenie obu reagentów zwiększy się dwukrotnie.

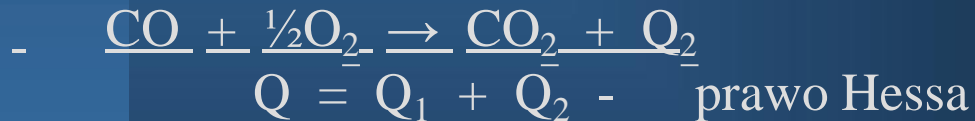
$$V_1 = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

$$V_2 = k (2[\text{NO}])^2 2[\text{H}_2]$$

$$\frac{V_2 = k 4[\text{NO}]^2 2[\text{H}_2]}{V_1 = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]} = 8$$



Efekty energetyczne reakcji



Efekt cieplny procesu izochorycznego ($v = \text{const.}$) i izobarycznego ($p = \text{const.}$) nie zależy od drogi przebiegu reakcji, lecz tylko od stanu początkowego i końcowego. Ogólny efekt reakcji jest równy sumie efektów cieplnych. Ciepło reakcji pod stałym ciśnieniem nosi nazwę entalpii reakcji.

- ΔH – proces egzotermiczny

+ ΔH – proces endotermiczny

$\Delta H_o = [1013\text{hPa}, 298\text{K}]$ – entalpia tworzenia