

Kinetyka chemiczna

hpk 2016/17

- Szybkością reakcji i jej zależnością od różnych czynników zajmuje się dział chemii zwany **kinetyką chemiczną**.
- Różnice w szybkości reakcji tłumaczy teoria zderzeń. Wśród wszystkich zderzeń tylko niektóre - zwane **efektywnymi** (lub **aktywnymi**) – prowadzą do reakcji chemicznej.
- Minimalna wartość energii, jaką muszą posiadać zderzające się atomy lub cząsteczki, aby doszło między nimi do reakcji, nosi nazwę **energii aktywacji (E_a)**.
- Liczbę atomów lub cząsteczek o energii równej lub większej od energii aktywacji opisuje równanie zwane **rozkładem statystycznym Maxwella-Boltzmannna**

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\frac{E_a}{k_B \cdot T}}$$

N – liczba atomów lub cząsteczek

o energii większej od E_a

N_0 – całkowita liczba atomów lub cząsteczek

$e = 2,71823$ (liczba Nepera, postawa logarytmu nat.)

E_a – energia aktywacji

$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K - stała Boltzmannna

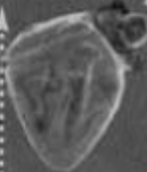
T – temperatura w kelwinach

$$k_B = \frac{R}{N_A}$$

„ułamek sekundy – to czas jaki upływa od zapalenia się zielonego światła do momentu, kiedy facet za nami naciśnie klakson”

Sekunda i krócej

1 sekunda
– uderzenie serca



0,5 sekundy
zajmuje kierowcy
naciśnięcie
na hamulec

1 milisekunda (10^{-3})
– ruch skrzydeł
muchy, błysk
lampy błyskowej



24 mikrosekundy
(24×10^{-6}) – wybuch
łaski dynamitu,
gdy spali się lont

3 nanosekundy
(3×10^{-9}) zajmuje światło
w próżni przebycie
jednego metra



1/3 nanosekundy
– cykl zegara
procesora
współczesnego PC

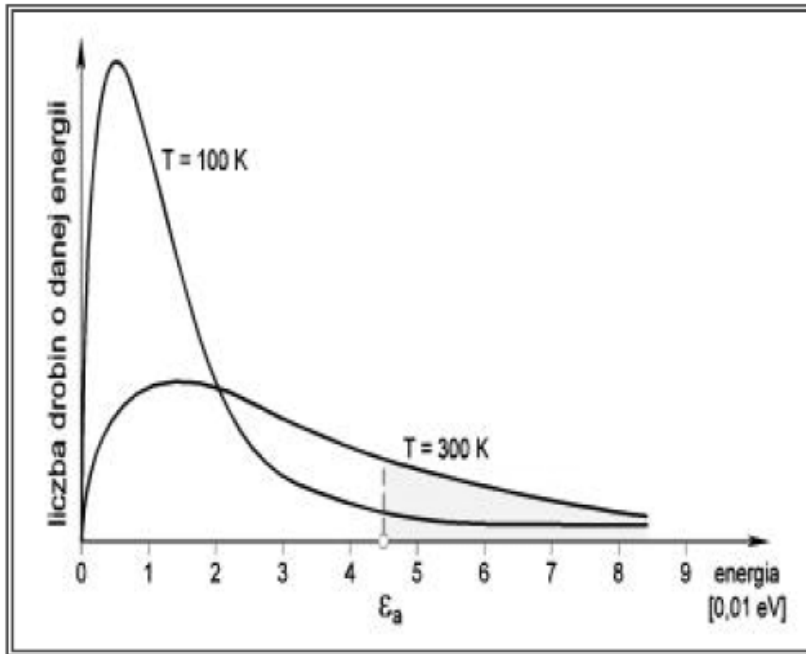
100 pikosekund
(100×10^{-12}) czas między
kolejnymi „wahnięciami”
mikrofali (w kuchenke trwa
to nieco dłużej)



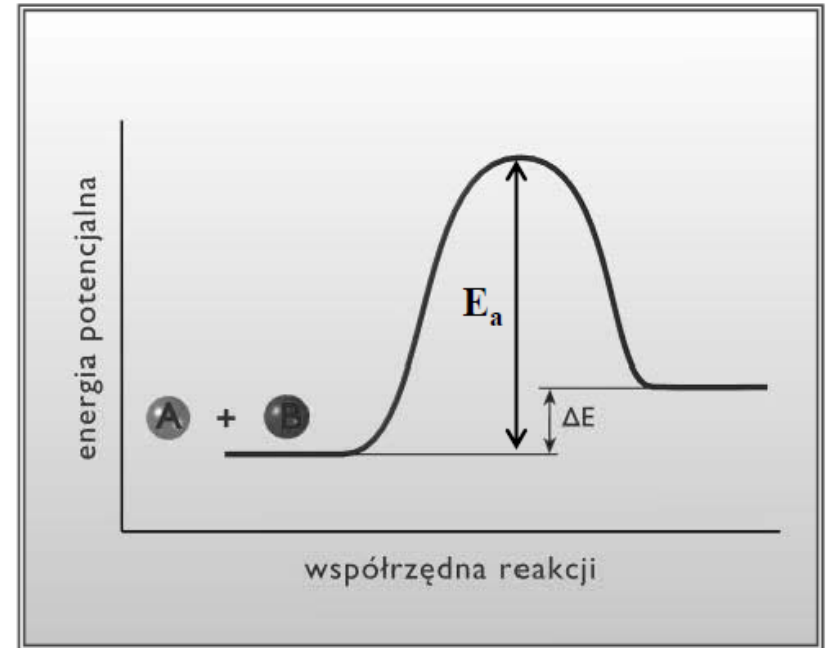
150 attosekund
(150×10^{-18}) – okrążenie
przez elektron
jądra atomu wodoru

czas Plancka
– najkrótsza chwila,
o jakiej jest
sens mówić

$t_P \approx 5,4 \times 10^{-44}$ s



**Rozkład prawdopodobieństwa występowania cząsteczek o różnej energii.
Obszar zaciemniony odpowiada liczbie cząsteczek o energii równej lub większej niż energia aktywacji E_a dla dwóch temperatur 100 K i 300 K.**



Minimalna wartość energii, jaką muszą posiadać zderzające się atomy lub cząsteczki, aby doszło między nimi do reakcji to energia aktywacji E_a .

Szybkość reakcji chemicznej v jest proporcjonalna do liczby zderzeń aktywnych N , czyli $v = k \cdot N$

k – stała szybkości reakcji

Szybkość reakcji chemicznej v to zmiana stężenia substratu lub produktu c w jednostce czasu t .

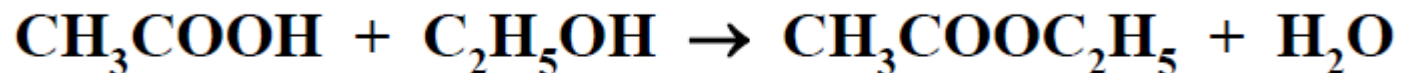
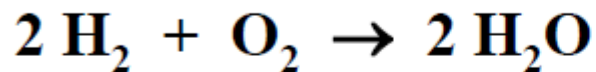
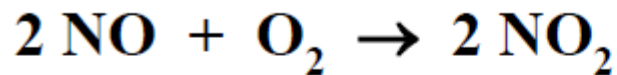
$$v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{dc}{dt} \quad v = \pm \frac{dc}{dt}$$

Czynniki decydujące o szybkości reakcji:

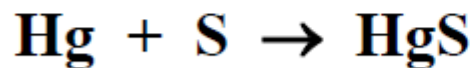
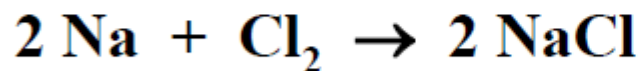
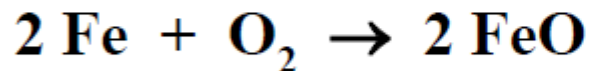
- 1) właściwości reagentów (stan skupienia, stopień rozdrobnienia, rodzaj rozpuszczalnika),**
- 2) stężenie reagujących substancji,**
- 3) temperatura,**
- 4) obecność katalizatora.**

Ad. 1)

◆ reakcje homogeniczne (jednofazowe)



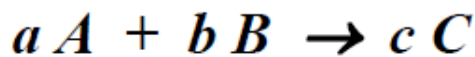
◆ reakcje heterogeniczne (wielofazowe)



◆ szybkość korozji $\text{Fe}_{(\text{bryła})}$ a $\text{Fe}_{(\text{proszek})}$

◆ reakcje w wodzie a w środowisku niewodnym

Ad. 2)

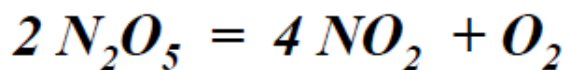


$$v = k \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta$$

k - stała szybkości reakcji lub szybkość właściwa
(zależy ona od temperatury i prawie we wszystkich przypadkach rośnie z jej wzrostem)

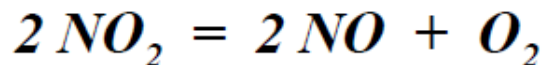
Rzęd reakcji - suma wykładników potęg wszystkich reagentów, których stężenia występują w równaniu kinetycznym (tu rząd reakcji wynosi: $R.r. = \alpha + \beta$).

◆ dla reakcji:



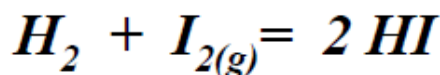
$$v = k \cdot c_{N_2O_5} \quad \text{a rząd tej reakcji: } R.r. = 1$$

◆ reakcja:

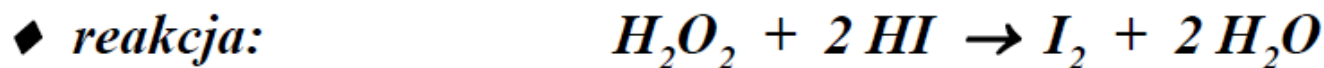


$$v = k \cdot c_{NO_2}^2 \quad \text{rząd reakcji: } R.r. = 2$$

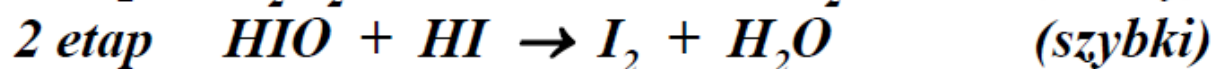
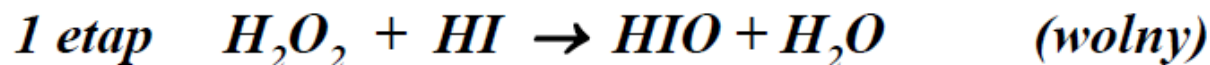
◆ reakcja:



$$v = k \cdot c_{H_2} \cdot c_{I_2} \quad \text{rząd reakcji: } R.r. = 2$$

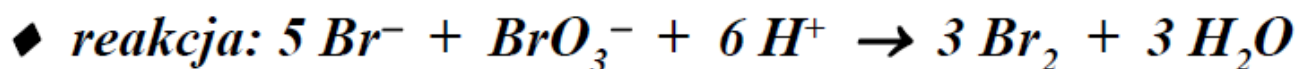


zachodzi w dwóch etapach:



równanie kinetyczne dla tego procesu (1 etap):

$$v = k \cdot c_{H_2O_2} \cdot c_{HI} \quad \text{a rząd tej reakcji: } R.r. = 2$$



jest reakcją wieloetapową, a równanie kinetyczne najwolniejszego etapu:

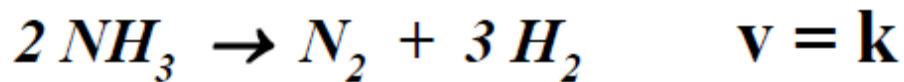
$$v = k \cdot c_{Br^-} \cdot c_{BrO_3^-} \cdot c_{H^+}^2 \quad R.r. = 4$$

„O szybkości reakcji decyduje szybkość jej najwolniejszego etapu”

Cząsteczkowość - liczba cząsteczek, które muszą się zderzyć w etapie decydującym o szybkości reakcji.

◆ *Czy są reakcje zerowego rzędu ?*

Tak, np. rozkład amoniaku na gorącym drucie platynowym !

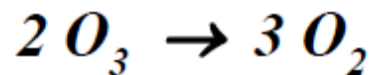


Są to reakcje, których szybkość jest niezależna od stężenia, przebiegają ze stałą szybkością do momentu wyczerpania substratu.

[Amoniak rozkłada się ze stałą szybkością, aż zostanie wyczerpany.]

◆ *Czy są reakcje ujemnego rzędu ?*

Tak, np. rozkład ozonu zachodzący w górnych warstwach atmosfery !



Równanie kinetyczne ma postać: $v = k \cdot \frac{c_{\text{O}_3}^2}{c_{\text{O}_2}} = k \cdot c_{\text{O}_3}^2 \cdot c_{\text{O}_2}^{-1}$

Ujemny rząd reakcji oznacza, że szybkość reakcji zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia substancji – tu tlenu.

Reakcja I rzędu: $A \rightarrow B$

$$v = -\frac{dc}{dt} \quad \text{oraz} \quad v = k \cdot c$$

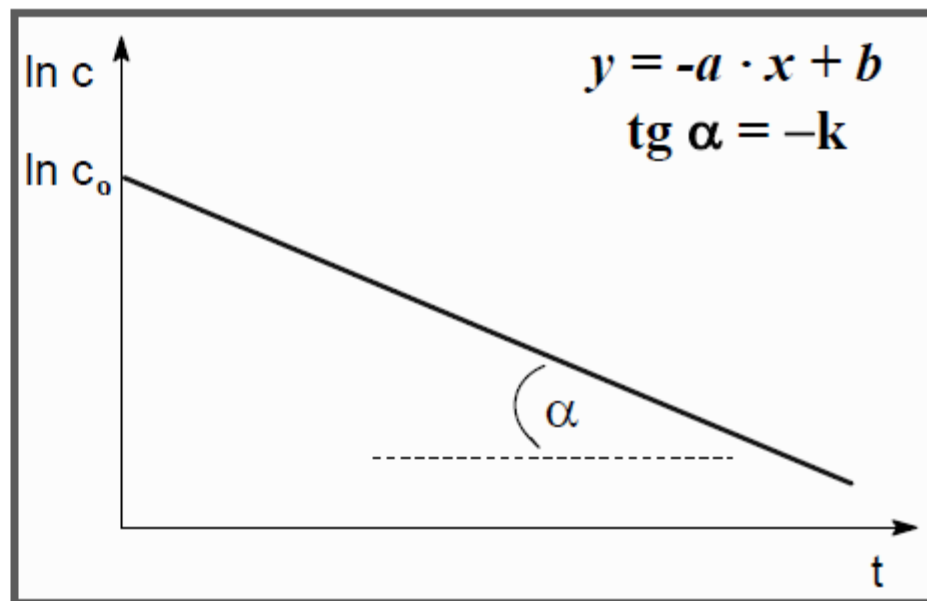
$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c$$

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = k \int_0^t dt$$

$$-\ln c \Big|_{c_0}^c = k \cdot t \Big|_0^t$$

$$-(\ln c - \ln c_0) = k \cdot t$$

$$\boxed{\ln c = -k \cdot t + \ln c_0}$$



można obliczyć wartość: $k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{c_0}{c}$

oraz tzw. czas połowicznej przemiany ($t_{1/2}$), tj. czas gdy: $c = \frac{1}{2} c_0$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

Reakcja II rzędu: $2A \rightarrow B + C$

$$v = -\frac{dc}{dt} \quad \text{oraz} \quad v = k \cdot c^2$$

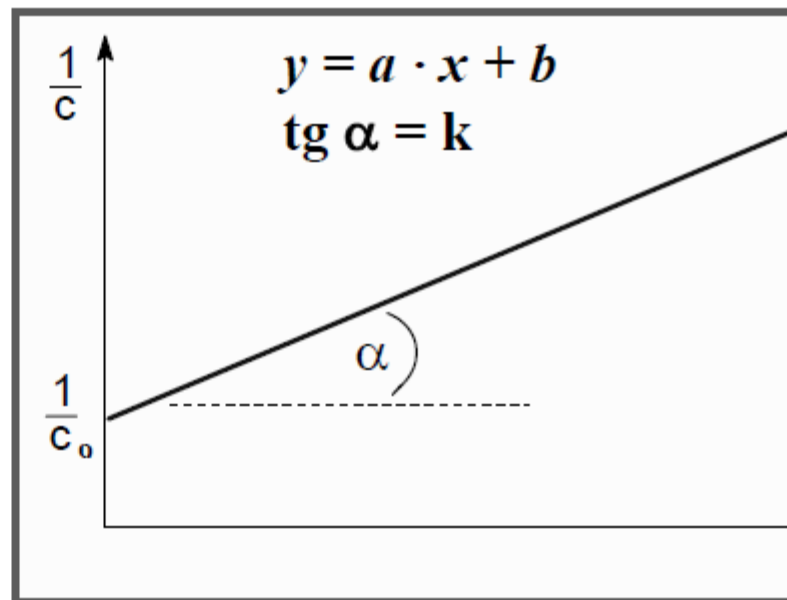
$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c^2$$

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^2} = k \int_0^t dt$$

$$\left[\frac{1}{c} \right]_{c_0}^c = k \cdot t \Big|_0^t$$

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k \cdot t$$

$$\boxed{\frac{1}{c} = k \cdot t + \frac{1}{c_0}}$$



można obliczyć wartość: $k = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right)$

oraz tzw. czas połowicznej przemiany ($t_{1/2}$), tj. czas gdy: $c = \frac{1}{2} c_0$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_0}$$

Ad. 3)

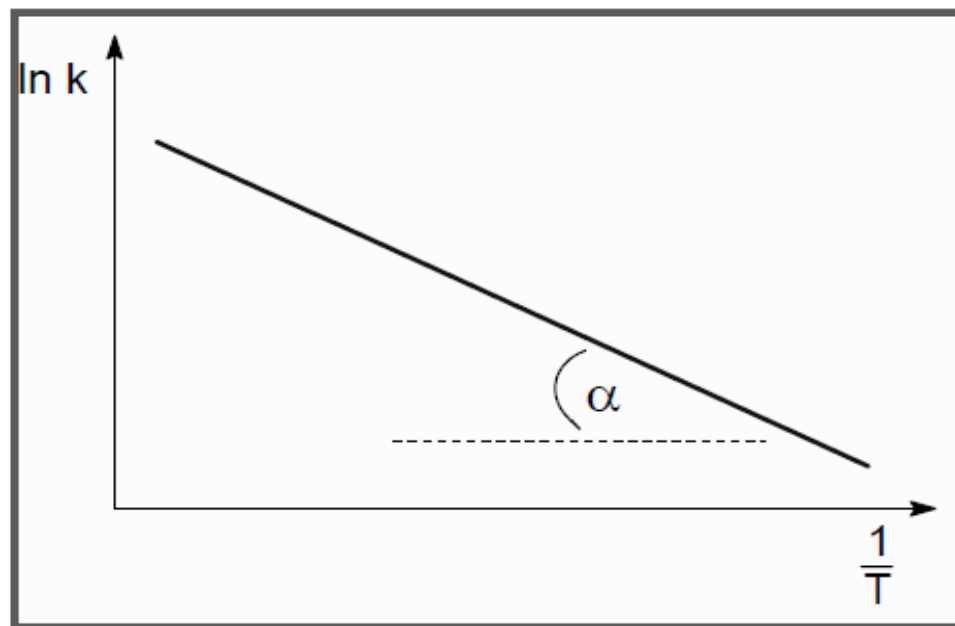
Reguła van't Hoffa - podwyższenie temperatury o 10 stopni powoduje 2 ÷ 4 - krotny wzrost szybkości reakcji.

Równanie Arrheniusa: $k = A \cdot e^{\frac{E_a}{R \cdot T}}$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T}$$

*A - stała charakteryzująca daną reakcję
(dla reakcji I rzędu $\sim 10^{14} \text{ s}^{-1}$)*

E_a - energia aktywacji



$$y = -a \cdot x + b$$

$$\text{tg } \alpha = -\frac{E_a}{R}$$

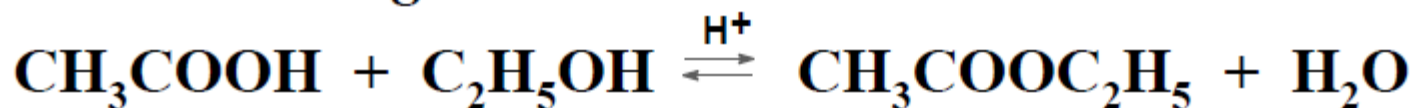
Ad. 4)

Katalizator - zmienia szybkość reakcji, jego rola polega na obniżeniu energii aktywacji.

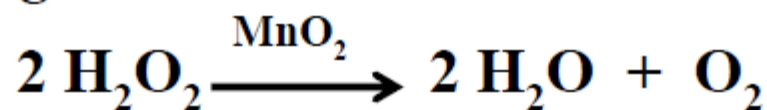
Inhibitor - (katalizator ujemny) substancja zmniejszająca szybkość reakcji

Kataliza - zjawisko przyspieszania reakcji chemicznych przez katalizatory.

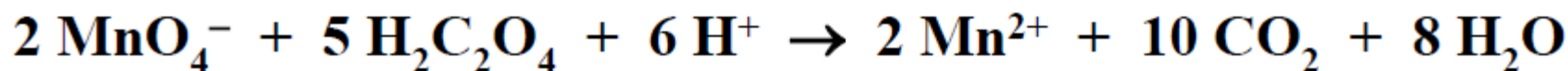
- *kataliza homogeniczna*



- *kataliza heterogeniczna*



Autokataliza - szczególny przypadek katalizy, kiedy to jeden z reagentów reakcji jest katalizatorem, np.:

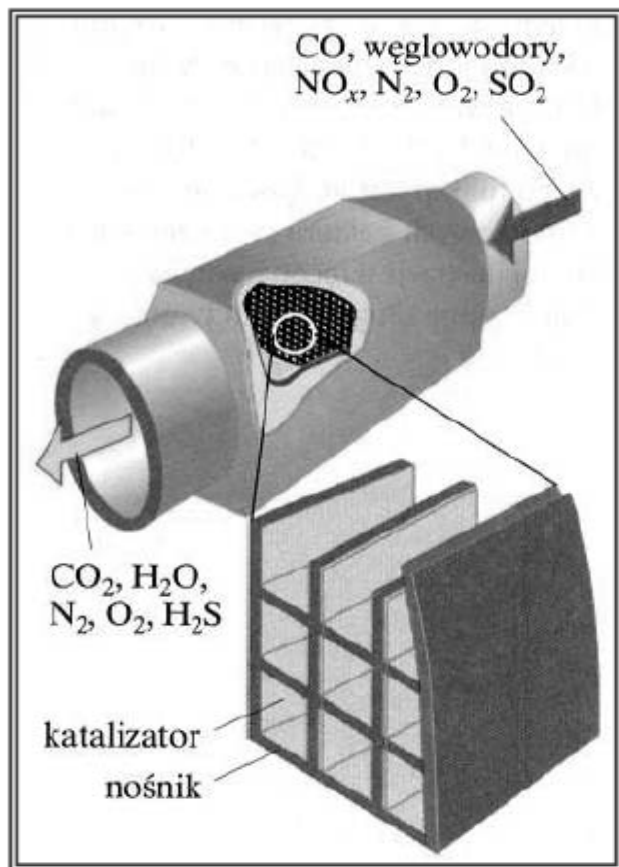
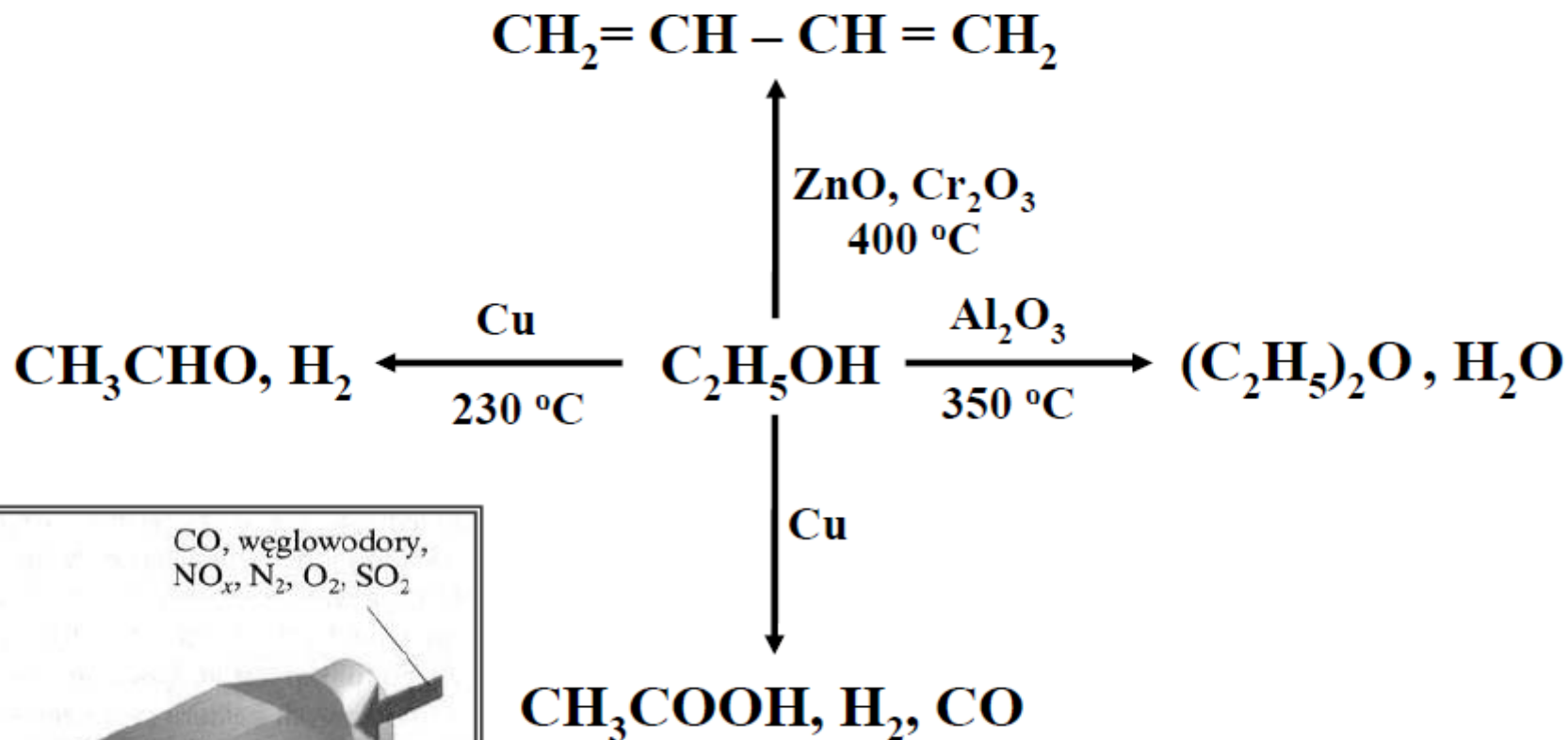


Enzymy - białka proste lub złożone pełniące w organizmach żywych rolę biokatalizatorów, np.:

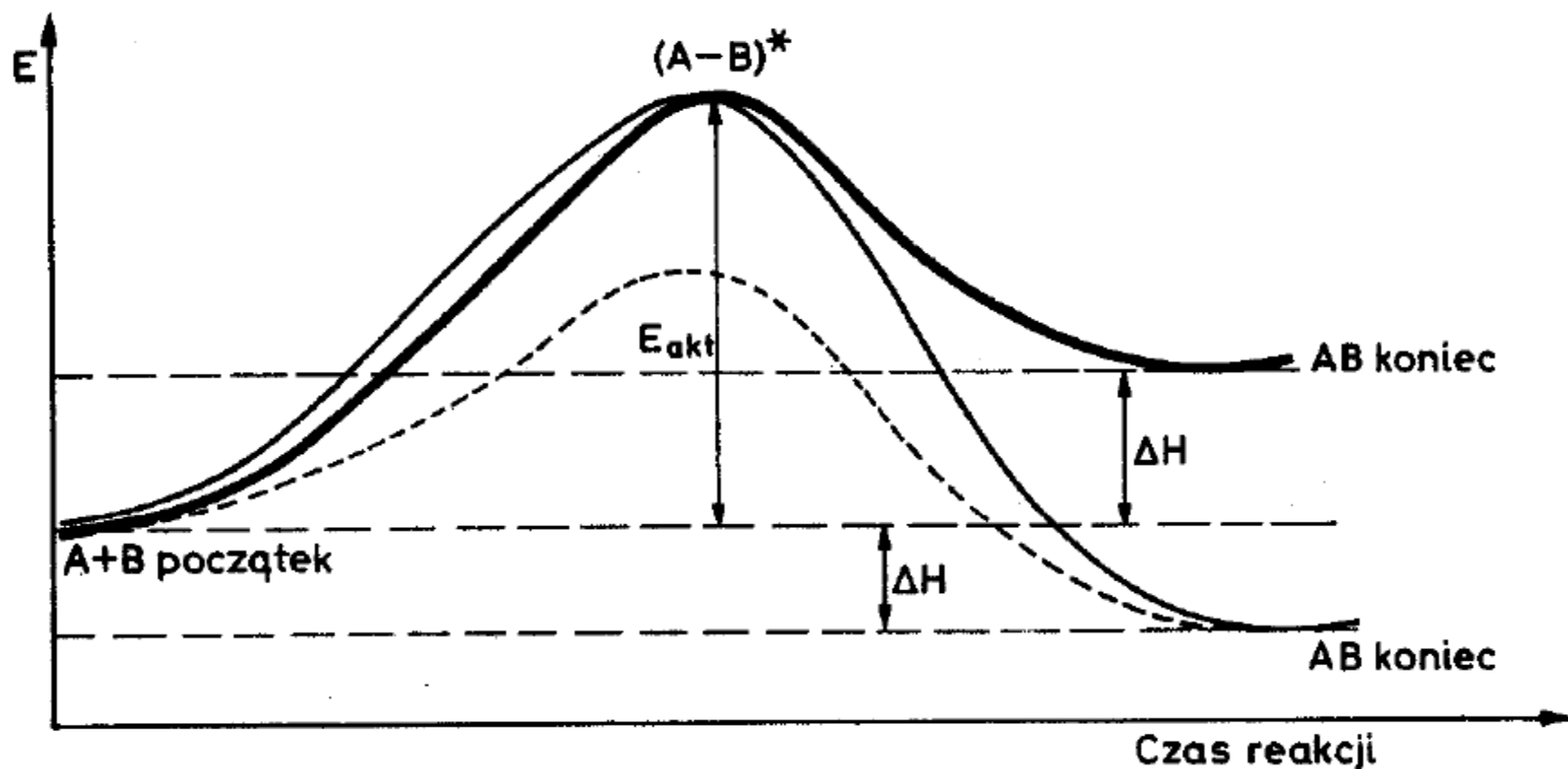
α-amylaza - katalizuje hydrolizę skrobi do glukozy

zymaza - fermentacja glukozy

dehydrogenaza alkoholowa - etanol w aldehyd octowy



Struktura typowego konwertora spalin w układzie wydechowym samochodu.
Gazy przepływają przez pokryty katalizatorem porowaty ceramiczny nośnik o strukturze podobnej do plastra miodu.



————— endoenergetyczna;
————— egzoenergetyczna;
----- reakcja katalizowana;

A, B – reagenty (substraty); AB – produkt;
 (A-B)* – kompleks aktywny;
 E_{akt} – energia aktywacji;
 ΔH – zmiana entalpii;
 E – energia

Profil energetyczny reakcji
 (przebieg reakcji chemicznej pod względem energetycznym).