Ćwiczenia rachunkowe z chemii fizycznej

Kinetyka chemiczna – podstawowe równania kinetyczne

Tomasz Lubera

Pojęcia podstawowe 1

$$aA + bB + dD + \cdots \rightarrow pP + rR + sS + \cdots$$

- **Kinetyka chemiczna** – dział chemii fizycznej zajmujący się przebiegiem reakcji chemicznych w czasie, ich mechanizmami oraz wpływem różnych czynników na szybkość reakcji takich jak:
  - stężenia reagentów (dla reakcji w fazie gazowej: ciśnienie)
  - temperatura
  - obecność katalizatora
  - warunki prowadzenia reakcji np.: mieszanie, pH, pole elektromagnetyczne, ..

Pojęcia podstawowe 2

$$aA + bB + dD + \cdots \rightarrow pP + rR + sS + \cdots$$

- **Szybkość reakcji *r*** przy stałej objętości układu – zmiana stężenia i-tego reagenta (c_i) w czasie (t): $r = \frac{1}{v_i}\frac{dc_i}{dt}$
  - v_i - współczynnik stechiometryczny i-tego reagenta (dla substratów ujemny, dla produktów dodatni)
- **Cząsteczkowość** – liczba indywiduów chemicznych (cząsteczek, jonów, itd.) uczestnicząca w elementarnym akcie reakcji
  - jest ściśle powiązana z mechanizmem reakcji
  - może wynosić 1, 2 lub bardzo rzadko 3
  - może być rozumiana jako liczba indywiduów chemicznych tworzących kompleks aktywny w elementarnym akcie reakcji lub liczba indywiduów chemicznych uczestniczących jednocześnie w zderzeniu

Pojęcia podstawowe 3

$$\boldsymbol{aA + bB + dD + \cdots \rightarrow pP + rR + sS + \cdots}$$

- **Okres półtrwania** (czas połówkowy) $\boldsymbol{\tau}$ – czas po którym połowa reagentów ulegnie przemianie: $t = \tau$ gdy $c = {}^{c_0}/_2$
  - istnieje tylko dla reakcji w których stężenia początkowe reagentów z równania kinetycznego są sobie równe lub w równaniu kinetycznym jest tylko stężenie jednego reagenta
- **Równanie kinetyczne** – empiryczna zależność szybkości reakcji od stężeń reagentów o ogólnej postaci $r = kf(c)$
  - gdzie: *k* – stała szybkości reakcji
  - zazwyczaj: $f(c) = {c_A}^{\alpha} {c_B}^{\beta} {c_D}^{\delta} \ldots {c_P}^{\pi} {c_R}^{\rho} {c_S}^{\sigma} \ldots$
  - np.: $r = k \times {c_A}^{\alpha} {c_B}^{\beta} {c_D}^{\delta} \ldots {c_P}^{\pi} {c_R}^{\rho} {c_S}^{\sigma} \ldots$

Pojęcia podstawowe 4

$$\boldsymbol{aA + bB + dD + \cdots \rightarrow pP + rR + sS + \cdots}$$

- (Całkowity) **rząd reakcji** – suma wykładników potęg do których podniesione są stężenia reagentów w równaniu kinetycznym $r = k{c_A}^{\alpha}{c_B}^{\beta}{c_D}^{\delta} \ldots {c_P}^{\pi}{c_R}^{\rho}{c_S}^{\sigma} \ldots$
  - istnieją reakcje dla których nie da się zdefiniować rzędowości
- **Cząstkowy rząd reakcji** (rząd reakcji ze względu na reagent *i*) – wykładnik potęgi do którego podniesione jest stężenie i-tego reagenta w równaniu kinetycznym
  - np.: α dla reagenta A
  - może być zerowy, dodatni lub ujemny, całkowity lub ułamkowy
  - jest niezależny od stechiometrii reakcji sumarycznej

Rząd „0”

$$r = k$$

- $-\frac{dc_A}{dt} = k$
- $-dc_A = kdt$
- $-\int_{c_{A0}}^{c_A} dc_A = k\int_0^t dt$
- $-(c_A - c_{A0}) = kt$
- $k = \frac{c_{A0} - c_A}{t}$

- $\frac{dx}{dt} = k$
- $dx = kdt$
- $\int_0^x dx = k\int_0^t dt$
- $x = kt$
- $k = \frac{x}{t}$

- Podstawiamy $t = \tau$, $c_A = c_{A0}/2$ lub $x = c_{A0}/2$
  - $\tau = \frac{c_{A0}}{2k}$

Rząd „1”

$$r = kc_A$$

- $-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$
- $-\frac{dc_A}{c_A} = kdt$
- $-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = k\int_0^t dt$
- $-(\ln(c_A) - \ln(c_{A0})) = kt$
- $k = \frac{1}{t}\ln(\frac{c_{A0}}{c_A})$

- $\frac{dx}{dt} = k(c_{A0} - x) \rightarrow \frac{dx}{(c_{A0}-x)} = kdt$
- $\int_0^x \frac{dx}{(c_{A0}-x)} = k\int_0^t dt$
- $\int_{y=c_{A0}}^{y=(c_{A0}-x)} -\frac{dy}{y} = k\int_0^t dt$
  - gdzie y $= c_{A0} - x$
- $-(\ln(c_{A0} - x) - \ln(c_{A0})) = kt$
- $k = \frac{1}{t}\ln(\frac{c_{A0}}{c_{A0}-x})$

- Podstawiamy $t = \tau$, $c_A = c_{A0}/2$ lub $x = c_{A0}/2$
  - $\tau = \frac{\ln(2)}{k}$

Rząd „2" wariant 1

$$r = k{c_A}^2$$

- $-\frac{dc_A}{dt} = k{c_A}^2$
- $-\frac{dc_A}{{c_A}^2} = kdt$
- $-\int_{c_{A0}}^{c_A} {c_A}^{-2} dc_A = k\int_0^t dt$
- $-\frac{1}{-2+1}\left({c_A}^{(-2+1)} - {c_{A0}}^{(-2+1)}\right) = kt$
- $\boldsymbol{k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}}\right)}$

- $\frac{dx}{dt} = k(c_{A0} - x)^2 \rightarrow \frac{dx}{(c_{A0}-x)^2} = kdt$
- $\int_0^x (c_{A0} - x)^{-2} dx = k\int_0^t dt$
- $\int_{y=c_{A0}}^{y=(cA_0-x)} -(y)^{-2} dy = k\int_0^t dt$
  - gdzie $\mathrm{y} = c_{A0} - x$
- $-\frac{1}{(-2+1)}\left((c_{A0} - x)^{(-2+1)} - {c_{A0}}^{(-2+1)}\right) = $
  $= kt$
- $\boldsymbol{k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{(c_{A0}-x)} - \frac{1}{c_{A0}}\right)}$

- Podstawiamy $t = \tau$, $c_A = c_{A0}/2$ lub $x = c_{A0}/2$
  - $\tau = \frac{1}{kc_{A0}}$

Rząd „2" wariant 2

$$r = kc_Ac_B$$

- $\frac{dx}{dt} = k\,(c_{A0} - x)(c_{B0} - x) \rightarrow \frac{dx}{(c_{A0}-x)(c_{B0}-x)} = kdt$
- $\int_0^x \frac{dx}{(c_{A0}-x)(c_{B0}-x)} = \int_0^t kdt \rightarrow$
  $\int_0^x \left(\frac{A}{(c_{A0}-x)} + \frac{B}{(c_{B0}-x)}\right) dx = \int_0^t kdt$
- $\int_0^x \frac{A}{(c_{A0}-x)} dx + \int_0^x \frac{B}{(c_{B0}-x)} dx = \int_0^t kdt$
- $\int_{y=c_{A0}}^{y=(c_{A0}-x)} \frac{-A}{y} dy + \int_{z=c_{B0}}^{z=(c_{B0}-x)} \frac{-B}{z} dz = \int_0^t kdt$
  - gdzie $\mathrm{y} = c_{A0} - x$ i $\mathrm{z} = c_{B0} - x$

Rząd „2" wariant 2

- $-A[\ln(c_{A0} - x) - \ln(c_{A0})] - B[\ln(c_{B0} - x) - \ln(c_{B0})] = kt$
  - Skoro $\frac{1}{(c_{A0}-x)(c_{B0}-x)} = \frac{A}{(c_{A0}-x)} + \frac{B}{(c_{B0}-x)} = \frac{A(c_{B0}-x)+B(c_{A0}-x)}{(c_{A0}-x)(c_{B0}-x)}$ to
  - $A(c_{B0} - x) + B(c_{A0} - x) = 1$
    - dla $x = c_{B0}$ otrzymujemy $\mathrm{B} = \frac{1}{(c_{A0}-c_{B0})}$
    - dla $x = c_{A0}$ otrzymujemy $\mathrm{A} = \frac{1}{(c_{B0}-c_{A0})} = \frac{-1}{-(c_{B0}-c_{A0})} = \frac{-1}{(c_{A0}-c_{B0})} = -B$
- $B[\ln(c_{A0} - x) - \ln(c_{A0})] - B[\ln(c_{B0} - x) - \ln(c_{B0})] = kt$
- $B[\ln(c_{A0} - x) - \ln(c_{A0}) - \ln(c_{B0} - x) + \ln(c_{B0})] = kt$
- $\boldsymbol{k = \frac{1}{t} \times \frac{1}{c_{A0}-c_{B0}} \ln\left(\frac{c_{B0}(c_{A0}-x)}{c_{A0}(c_{B0}-x)}\right)}$
- **Dla takich reakcji czas połowicznej przemiany nie istnieje !!!**

Rząd „n" (n≠1)

$$r = k{c_A}^n$$

- $-\frac{dc_A}{dt} = k{c_A}^n$
- $-\frac{dc_A}{{c_A}^n} = kdt$
- $-\int_{c_{A0}}^{c_A} {c_A}^{-n} dc_A = k\int_0^t dt$
- $-\frac{1}{(-n+1)}\left({c_A}^{(-n+1)} - {c_{A0}}^{(-n+1)}\right) = kt$
- $\boldsymbol{k = \frac{1}{t} \times \frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{{c_A}^{(n-1)}} - \frac{1}{{c_{A0}}^{(n-1)}}\right)}$
- $\frac{dx}{dt} = k(c_{A0} - x)^n \rightarrow \frac{dx}{(c_{A0}-x)^n} = kdt$
- $\int_0^x (c_{A0} - x)^{-n} dx = k\int_0^t dt$
- $\int_{y=c_{A0}}^{y=(cA_0-x)} -(y)^{-n} dy = k\int_0^t dt$
  - gdzie $\mathrm{y} = c_{A0} - x$
- $-\frac{1}{(-n+1)}\left((c_{A0} - x)^{(-n+1)} - {c_{A0}}^{(-n+1)}\right) = kt$
- $\boldsymbol{k = \frac{1}{t} \times \frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{(c_{A0}-x)^{(n-1)}} - \frac{1}{{c_{A0}}^{(n-1)}}\right)}$

- Podstawiamy $t = \tau$, $c_A = c_{A0}/2$ lub $x = c_{A0}/2$
  - $\tau = \frac{2^{(n-1)}-1}{(n-1)k{c_{A0}}^{(n-1)}}$

Podsumowanie

Rząd reakcji	0	1	2	n (n ≠ 1)
Równanie kinetyczne	$-\frac{dc_A}{dt} = k$	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$	$-\frac{dc_A}{dt} = k{c_A}^2$	$-\frac{dc_A}{dt} = k{c_A}^n$
Scałkowane równanie kinetyczne	$c_A = c_{A0} - kt$	$c_A = c_{A0}e^{-kt}$	$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{A0}} + kt$	$\frac{1}{{c_A}^{(n-1)}} = \frac{1}{{c_{A0}}^{(n-1)}} + (n-1)kt$
Zależność liniowa do wyznaczania stałej *k*	$c_A = f(t)$	$\ln(c_A) = f(t)$	$\frac{1}{c_A} = f(t)$	$\frac{1}{{c_A}^{(n-1)}} = f(t)$
Stała szybkości *k*	$k = \frac{c_{A0} - c_A}{t}$	$k = \frac{1}{t}\ln(\frac{c_{A0}}{c_A})$	$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}}\right)$	$k = \frac{1}{t} \times \frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{{c_A}^{(n-1)}} - \frac{1}{{c_{A0}}^{(n-1)}}\right)$
Jednostka stałej *k*	$\frac{1}{s}\frac{mol}{dm^3}$	$\frac{1}{s}$	$\frac{1}{s}\frac{dm^3}{mol}$	$\frac{1}{s}\left(\frac{dm^3}{mol}\right)^{n-1}$
Czas połowicznej przemiany	$\tau = \frac{c_{A0}}{2k}$	$\tau = \frac{\ln(2)}{k}$	$\tau = \frac{1}{kc_{A0}}$	$\tau = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k{c_{A0}}^{(n-1)}}$

Koniec