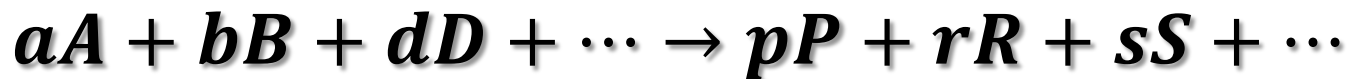


Ćwiczenia rachunkowe z chemii fizycznej

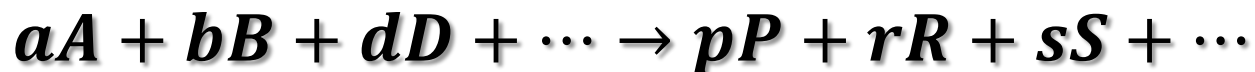
**Kinetyka chemiczna –
podstawowe równania kinetyczne**

Pojęcia podstawowe 1



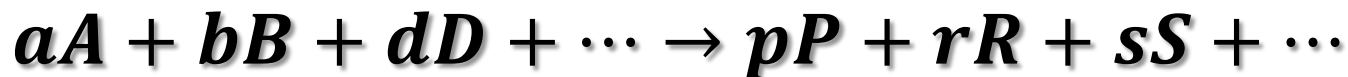
- **Kinetyka chemiczna** – dział chemii fizycznej zajmujący się przebiegiem reakcji chemicznych w czasie, ich mechanizmami oraz wpływem różnych czynników na szybkość reakcji takich jak:
 - stężenia reagentów (dla reakcji w fazie gazowej: ciśnienie)
 - temperatura
 - obecność katalizatora
 - warunki prowadzenia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

Pojęcia podstawowe 2



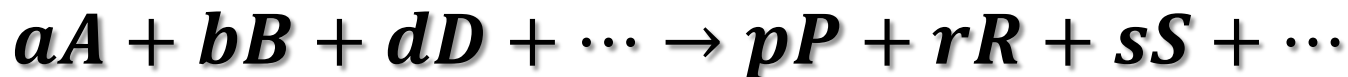
- **Szybkość reakcji r** przy stałej objętości układu – zmiana stężenia i -tego reagenta (c_i) w czasie (t): $r = \frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt}$
 - v_i - współczynnik stechiometryczny i -tego reagenta (dla substratów ujemny, dla produktów dodatni)
- **Cząsteczkowość** – liczba indywiduów chemicznych (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



- **Okres półtrwania** (czas połówkowy) τ – 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: $f(c) = c_A^\alpha c_B^\beta c_D^\delta \dots c_P^\pi c_R^\rho c_S^\sigma \dots$
 - np.: $r = k \times c_A^\alpha c_B^\beta c_D^\delta \dots c_P^\pi c_R^\rho c_S^\sigma \dots$

Pojęcia podstawowe 4



- (Całkowity) **rząd reakcji** – suma wykładników potęg do których podniesione są stężenia reagentów w równaniu kinetycznym $r = k c_A^\alpha c_B^\beta c_D^\delta \dots c_P^\pi c_R^\rho c_S^\sigma \dots$
 - 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”

$$r = kc_A$$

- $-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$
- $-\frac{dc_A}{c_A} = kdt$
- $-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = k \int_0^t dt$
- $-(\ln(c_A) - \ln(c_{A0})) = kt$
- $k = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{c_{A0}}{c_A}\right)$
- $\frac{dx}{dt} = k(c_{A0} - x) \rightarrow \frac{dx}{(c_{A0} - x)} = kdt$
- $\int_0^x \frac{dx}{(c_{A0} - x)} = k \int_0^t dt$
- $\int_{y=c_{A0}}^{y=(c_{A0}-x)} -\frac{dy}{y} = k \int_0^t dt$
 - gdzie $y = c_{A0} - x$
- $-(\ln(c_{A0} - x) - \ln(c_{A0})) = kt$
- $k = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{c_{A0}}{c_{A0} - x}\right)$
- Podstawiamy $t = \tau$, $c_A = c_{A0}/2$ lub $x = c_{A0}/2$
 - $\tau = \frac{\ln(2)}{k}$

Rząd „2” wariant 1

$$r = kc_A^2$$

- $-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$

- $-\frac{dc_A}{c_A^2} = kdt$

- $-\int_{c_{A0}}^{c_A} c_A^{-2} dc_A = k \int_0^t dt$

- $-\frac{1}{-2+1} (c_A^{(-2+1)} - c_{A0}^{(-2+1)}) = kt$

- $k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} \right)$

- $\frac{dx}{dt} = k(c_{A0} - x)^2 \rightarrow \frac{dx}{(c_{A0} - x)^2} = kdt$

- $\int_0^x (c_{A0} - x)^{-2} dx = k \int_0^t dt$

- $\int_{y=c_{A0}}^{y=(c_{A0}-x)} -(y)^{-2} dy = k \int_0^t dt$

- gdzie $y = c_{A0} - x$

- $-\frac{1}{(-2+1)} \left((c_{A0} - x)^{(-2+1)} - c_{A0}^{(-2+1)} \right) = kt$

- $k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{(c_{A0} - x)} - \frac{1}{c_{A0}} \right)$

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

- $\tau = \frac{1}{kc_{A0}}$

Rząd „2” wariant 2

$$r = k c_A c_B$$

- $\frac{dx}{dt} = k (c_{A0} - x)(c_{B0} - x) \rightarrow \frac{dx}{(c_{A0} - x)(c_{B0} - x)} = k dt$

- $\int_0^x \frac{dx}{(c_{A0} - x)(c_{B0} - x)} = \int_0^t k dt \rightarrow$

$$\int_0^x \left(\frac{A}{(c_{A0} - x)} + \frac{B}{(c_{B0} - x)} \right) dx = \int_0^t k dt$$

- $\int_0^x \frac{A}{(c_{A0} - x)} dx + \int_0^x \frac{B}{(c_{B0} - x)} dx = \int_0^t k dt$

- $\int_{y=c_{A0}}^{y=(c_{A0}-x)} \frac{-A}{y} dy + \int_{z=c_{B0}}^{z=(c_{B0}-x)} \frac{-B}{z} dz = \int_0^t k dt$

- gdzie $y = c_{A0} - x$ i $z = c_{B0} - x$

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 $B = \frac{1}{(c_{A0}-c_{B0})}$

- dla $x = c_{A0}$ otrzymujemy $A = \frac{1}{(c_{B0}-c_{A0})} = \frac{-1}{-(c_{B0}-c_{A0})} = \frac{-1}{(c_{A0}-c_{B0})} = -B$

- $B[\ln(c_{A0} - x) - \ln(c_{A0})] - B[\ln(c_{B0} - x) - \ln(c_{B0})] = kt$

- $B[\ln(c_{A0} - x) - \ln(c_{A0}) - \ln(c_{B0} - x) + \ln(c_{B0})] = kt$

- $k = \frac{1}{t} \times \frac{1}{c_{A0}-c_{B0}} \ln\left(\frac{c_{B0}(c_{A0}-x)}{c_{A0}(c_{B0}-x)}\right)$

- **Dla takich reakcji czas połowicznej przemiany nie istnieje !!!**

Rząd „n” (n≠1)

$$r = kc_A^n$$

- $-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^n$

- $-\frac{dc_A}{c_A^n} = kdt$

- $-\int_{c_{A0}}^{c_A} c_A^{-n} dc_A = k \int_0^t dt$

- $-\frac{1}{(-n+1)} (c_A^{(-n+1)} - c_{A0}^{(-n+1)}) = kt$

- $k = \frac{1}{t} \times \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{c_A^{(n-1)}} - \frac{1}{c_{A0}^{(n-1)}} \right)$

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

- $\tau = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)kc_{A0}^{(n-1)}}$

- $\frac{dx}{dt} = k(c_{A0} - x)^n \rightarrow \frac{dx}{(c_{A0} - x)^n} = kdt$

- $\int_0^x (c_{A0} - x)^{-n} dx = k \int_0^t dt$

- $\int_{y=c_{A0}}^{y=(c_{A0}-x)} -(y)^{-n} dy = k \int_0^t dt$

- gdzie $y = c_{A0} - x$

- $-\frac{1}{(-n+1)} \left((c_{A0} - x)^{(-n+1)} - c_{A0}^{(-n+1)} \right) = kt$

- $k = \frac{1}{t} \times \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(c_{A0}-x)^{(n-1)}} - \frac{1}{c_{A0}^{(n-1)}} \right)$

Podsumowanie

Rząd reakcji	0	1	2	n (n ≠ 1)
Równanie kinetyczne	$-\frac{dc_A}{dt} = k$	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^n$
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 wyznaczenia 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	$k = \frac{c_{A0} - c_A}{t}$	$k = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{c_{A0}}{c_A}\right)$	$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}}\right)$	$k = \frac{1}{t} \times \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{c_A^{(n-1)}} - \frac{1}{c_{A0}^{(n-1)}}\right)$
Jednostka stałej k	$\frac{1 \text{ mol}}{\text{s dm}^3}$	$\frac{1}{\text{s}}$	$\frac{1 \text{ dm}^3}{\text{s mol}}$	$\frac{1}{\text{s}} \left(\frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}\right)^{n-1}$
Czas połowicznej przemiany	$\tau = \frac{c_{A0}}{2k}$	$\tau = \frac{\ln(2)}{k}$	$\tau = \frac{1}{kc_{A0}}$	$\tau = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)kc_{A0}^{(n-1)}}$

Koniec