

Ćwiczenia rachunkowe z chemii fizycznej

**Kinetyka chemiczna –
wyznaczanie rzędów reakcji**

Metody wyznaczania rzędu reakcji

- Metody całkowe
 - Algebraiczna
 - Graficzna
- Są stosowane dla reakcji:
 - których szybkość zależy tylko od stężenia jednego reagenta
 $r = kc^n$
 - dla których początkowe stężenia wszystkich reagentów z równania kinetycznego są sobie równe i rzędy cząstkowe są sobie równe $r = kc_A^\alpha c_B^\beta c_D^\delta$ gdy $c_{0A} = c_{0B} = c_{0D}$ i $\alpha = \beta = \delta$
- Metody różniczkowe:
 - Van't Hoffa (początkowych szybkości reakcji)
 - Okresów półtrwania reakcji

Metody wyznaczania rzędu reakcji

- Metoda izolacyjna Ostwalda

- Dla reakcji których szybkość zależy od stężenia kilku reagentów, o różnych rzędach cząstkowych

- $r = k c_A^\alpha c_B^\beta c_D^\delta$ gdy $c_{0A} \neq c_{0B} \neq c_{0D}$ i $\alpha \neq \beta \neq \delta$

- Użycie nadmiaru wszystkich reagentów poza jednym (np. A) \rightarrow stężenia reagentów w nadmiarze można uznać za stałe

- $r = (k c_B^\beta c_D^\delta) c_A^\alpha \cong k' c_A^\alpha$ gdzie $k' = const = k c_B^\beta c_D^\delta$

- Dla takiej reakcji wyznacza się dowolną metodą rząd cząstkowy dla A czyli α
- Powtórzenie metody dla pozostałych reagentów daje wartości pozostałych rzędów cząstkowych.

Metody wyznaczania rzędu reakcji

- Metody całkowe:
 - Podstawienia – podstawiamy dane doświadczalne c , t do wzorów na stałą szybkości k dla różnych rzędów reakcji → stałość otrzymanych wartości k obliczonych z konkretnego wzoru potwierdza dany rząd
 - Graficzna – rysujemy wykresy zależności funkcji stężenia charakterystycznych dla różnych rzędów reakcji od czasu np.: $c=f(t)$, $\ln(c)=f(t)$, $1/c=f(t)$, ... → uzyskanie linii prostej potwierdza dany rząd reakcji

Metody wyznaczania rzędu reakcji

- Van't Hoffa – z pomiarów c i t dla dwóch różnych stężeń początkowych c_{01} i c_{02} wyznaczamy początkowe szybkości reakcji r_{01} i r_{02} zaś rząd

wyliczamy ze wzoru: $n = \frac{\ln(r_{01}/r_{02})}{\ln(c_{01}/c_{02})}$

- $\begin{cases} r_{01} = kc_{01}^n \\ r_{02} = kc_{02}^n \end{cases}$ (logarytmujemy)
- $\begin{cases} \ln(r_{01}) = \ln(k) + n \ln(c_{01}) \\ \ln(r_{02}) = \ln(k) + n \ln(c_{02}) \end{cases}$ (odejmujemy stronami)
- $\ln(r_{01}) - \ln(r_{02}) = n \ln(c_{01}) - n \ln(c_{02})$
- $\ln(r_{01}/r_{02}) = n \ln(c_{01}/c_{02})$
- $n = \frac{\ln(r_{01}/r_{02})}{\ln(c_{01}/c_{02})}$

Metody wyznaczania rzędu reakcji

- Okresów półtrwania reakcji – z pomiarów c i t dla dwóch różnych stężeń początkowych c_{01} i c_{02} wyznaczamy czasy połówkowe reakcji τ_{01} i τ_{02} zaś rząd wyliczamy ze wzoru: $n = 1 + \frac{\ln(\tau_{01}/\tau_{02})}{\ln(c_{02}/c_{01})}$

- $$\begin{cases} \tau_{01} = A/c_{01}^{(n-1)} \\ \tau_{02} = A/c_{02}^{(n-1)} \end{cases} \text{ gdzie } A = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k} \text{ (logarytmujemy)}$$

- $$\begin{cases} \ln \tau_{01} = \ln A - (n-1) \ln c_{01} \\ \ln \tau_{02} = \ln A - (n-1) \ln c_{02} \end{cases} \text{ (odejmujemy stronami)}$$

- $$\ln(\tau_{01}) - \ln(\tau_{02}) = -(n-1) \ln(c_{01}) + (n-1) \ln(c_{02})$$

- $$\ln(\tau_{01}/\tau_{02}) = (n-1) \ln(c_{02}/c_{01})$$

- $$n - 1 = \frac{\ln(\tau_{01}/\tau_{02})}{\ln(c_{02}/c_{01})} \Rightarrow n = 1 + \frac{\ln(\tau_{01}/\tau_{02})}{\ln(c_{02}/c_{01})}$$

Wpływ temperatury na reakcje

- Zależność szybkości reakcji od temperatury wynika z zależności stałej szybkości reakcji opisanej **równaniem Arrheniusa**:

$$\frac{d\ln(k)}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$

- Przyjmując że E_A nie zależy od temperatury mamy:

- $\frac{d\ln(k)}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \rightarrow d\ln(k) = \frac{E_A}{R} \times \frac{dT}{T^2} \rightarrow \int d\ln(k) = \frac{E_A}{R} \int \frac{dT}{T^2}$
 $\rightarrow \ln(k) = -\frac{E_A}{RT} + \text{const}, \text{ gdzie: } \text{const} = \ln(A)$

- $\frac{d\ln(k)}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \rightarrow d\ln(k) = \frac{E_A}{R} \times \frac{dT}{T^2} \rightarrow \int_{k_1}^{k_2} d\ln(k) = \frac{E_A}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$
 $\rightarrow \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_A}{R} \left(\frac{-1}{T_2} - \frac{-1}{T_1}\right) \rightarrow \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$

Koniec