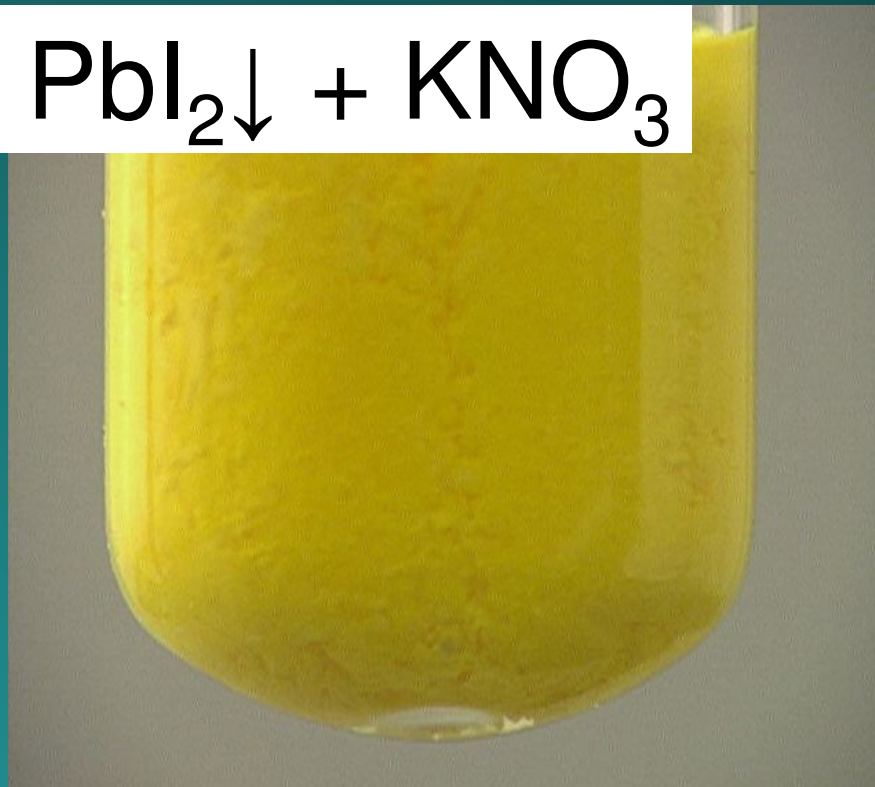
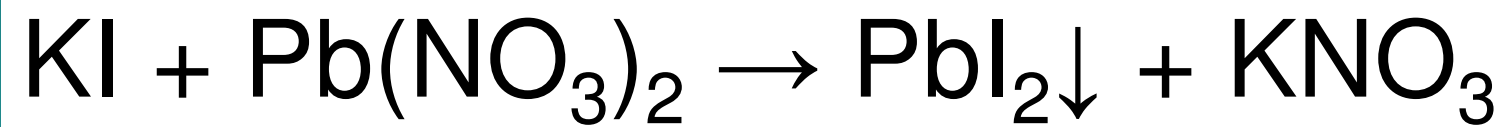


Kinetyka chemiczna



fermentacja alkoholowa

czynniki wpływające na szybkość reakcji chemicznych

- ☀ stężenie reagentów (lub ciśnienie gazów jeżeli reakcja przebiega w fazie gazowej)
- ☀ temperatura
- ☀ obecność innych substancji
 - ☀ katalizatory
 - ☀ inhibitory
- ☀ środowisko

szybkość reakcji

mierzona jest jako zmiana stężenia w czasie

dla reakcji $A \rightarrow B$

$$r = \frac{\Delta c_B}{\Delta t} = - \frac{\Delta c_A}{\Delta t}$$

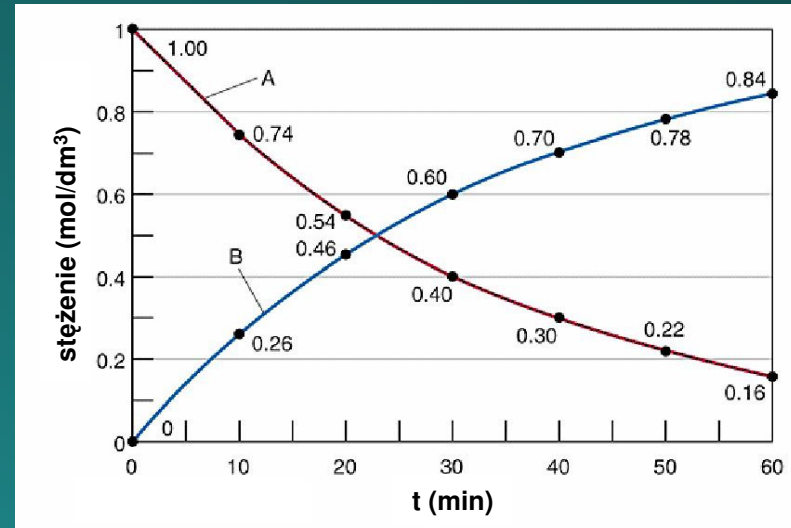
dla reakcji $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$r = \frac{1}{c} \frac{\Delta c_C}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta c_D}{\Delta t} = - \frac{1}{a} \frac{\Delta c_A}{\Delta t} = - \frac{1}{b} \frac{\Delta c_B}{\Delta t}$$

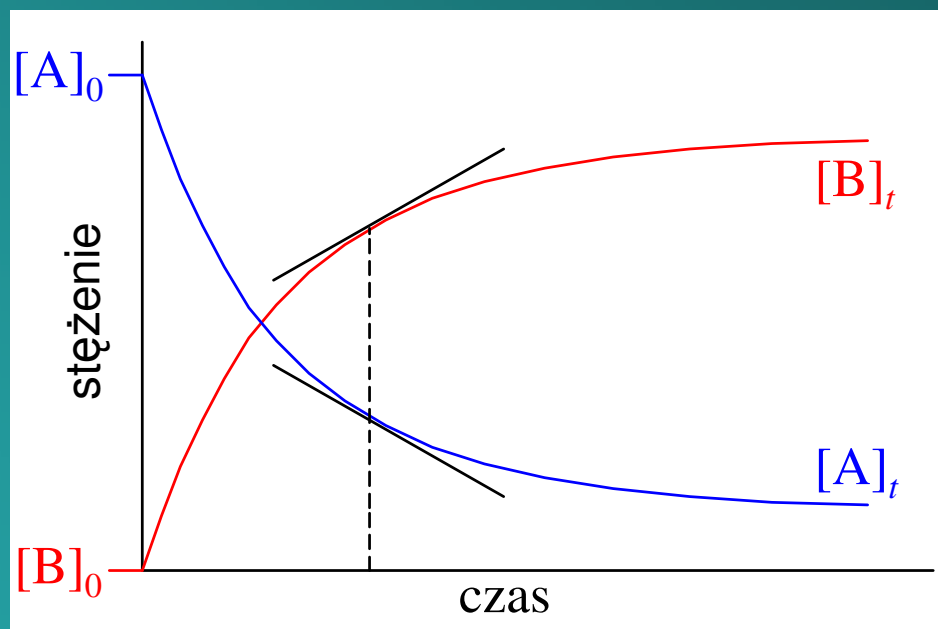
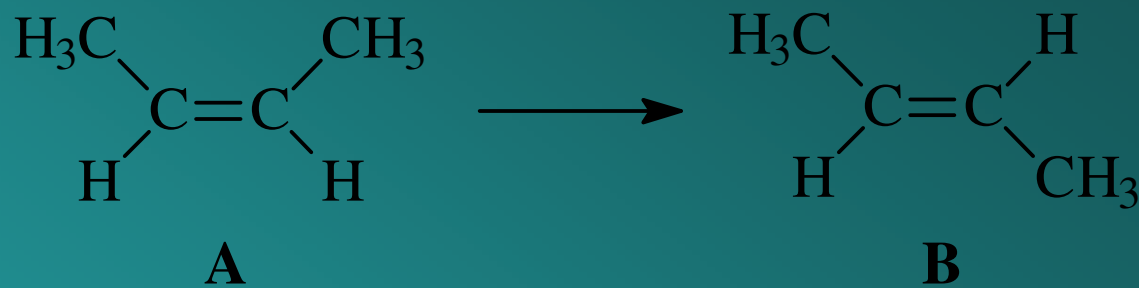
jednostka szybkości reakcji

$$\text{szybkość} = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{\text{mol/dm}^3}{\text{s}} = \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}, \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Wykres zmiany stężenia substratu i produktu w trakcie reakcji



przykład: izomeryzacja *cis*-butenu do *trans*-butenu



$$r = \frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt}$$

równanie kinetyczne

określa szybkość reakcji jako funkcję stężeń molowych reagentów sumarycznej reakcji



$$r = k \cdot [A] \cdot [B]$$

k – stała szybkości reakcji

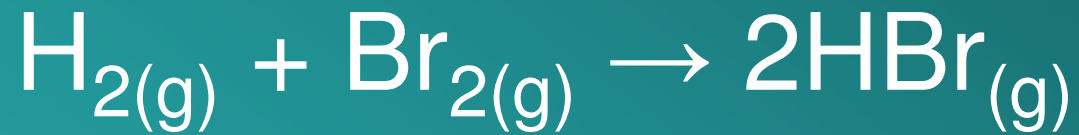
wartość k wyznacza się doświadczalnie

stała szybkości reakcji
zależy od rodzaju reakcji i temperatury,
nie zależy zaś od stężenia reagentów

równanie kinetyczne wyznacza się doświadczalnie !!!!



$$r = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$



$$r = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{3}{2}}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]}$$

rzęd reakcji

suma współczynników potęgowych w równaniu kinetycznym

| równanie reakcji | równanie kinetyczne | rzęd reakcji |
|---|---|--------------|
| $2\text{NO} + 2\text{H}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | $r = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$ | 3 |
| $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ | $r = k \cdot [\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]$ | 4 |
| $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$ | $r = k \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$ | 3/2 |

ogólnie: $r = k \cdot [\text{A}]^x \cdot [\text{B}]^y$

$x = 1$ - reakcja jest 1-go rzędu względem A

$y = 2$ - reakcja jest 2-go rzędu względem B

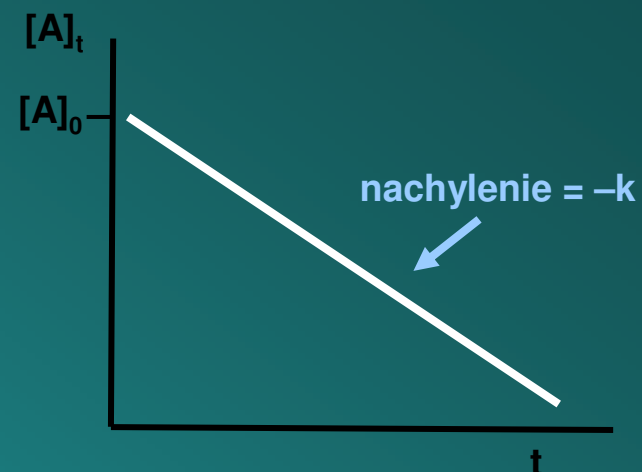
$x + y = 3$, całkowity rząd reakcji wynosi 3

**reakcja
0-go rzędu**

reakcja rzędu zerowego

np. reakcje fotochemiczne

$$\underbrace{r = -\frac{d[A]}{dt} \quad r = k}_{-\frac{d[A]}{dt} = k}$$
$$[A]_t = [A]_0 - kt$$



czas połowicznej przemiany $t_{1/2}$:

$$\left. \begin{array}{l} [A]_t = [A]_0 - kt \\ [A]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2}[A]_0 \end{array} \right\} t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

reakcja I-go rzędu

reakcja 1-go rzędu

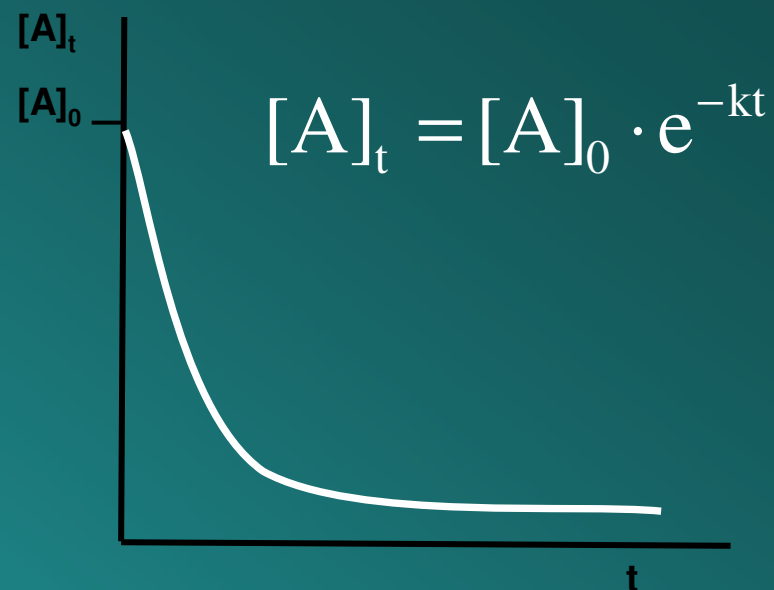
$$r = k[A] \qquad r = -\frac{d[A]}{dt}$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} -\frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t k dt$$

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

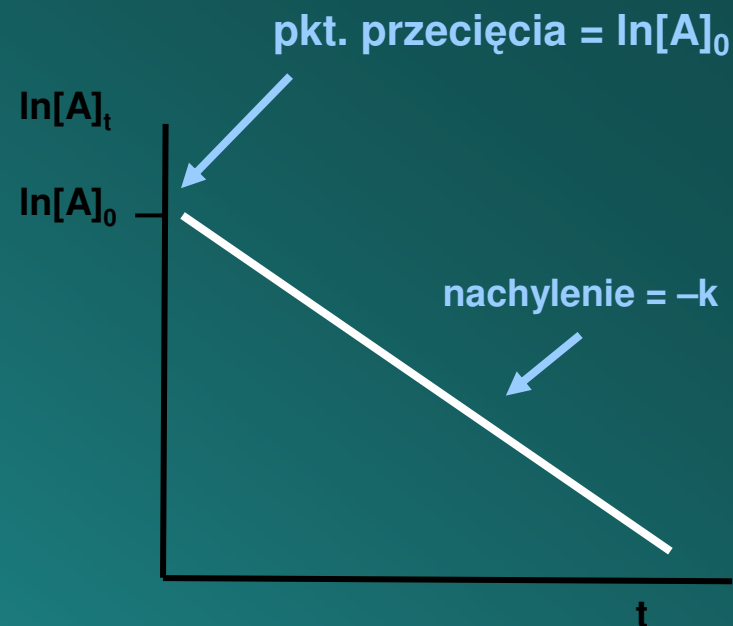


- Elementarne reakcje jednocząsteczkowe
- Reakcje dwucząsteczkowe przebiegające przy dużym nadmiarze jednego z reagentów

funkcja liniowa: $y = ax + b$

$$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$$

jeśli wykres $\ln[A]_t$ od czasu jest linią prostą
to reakcja jest 1-go rzędu



czas połowicznej przemiany $t_{1/2}$:

$$\ln \frac{1/2 [A]_0}{[A]_0} = -kt_{1/2}$$

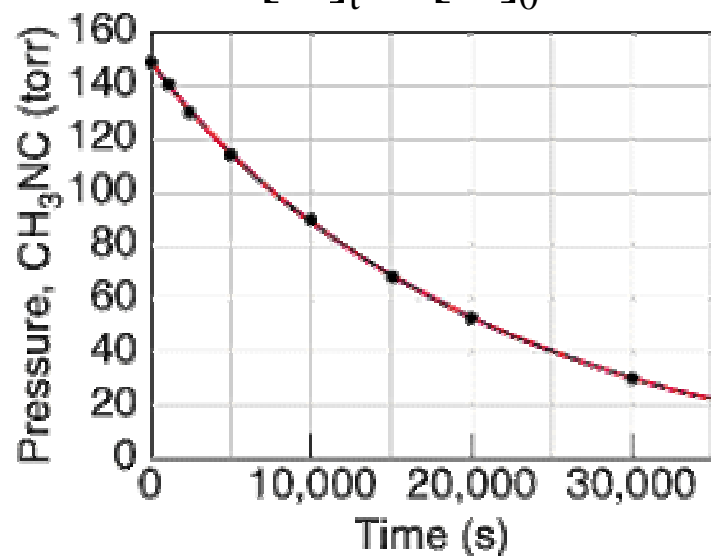
$$\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

$$\ln 2 = kt_{1/2}$$

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

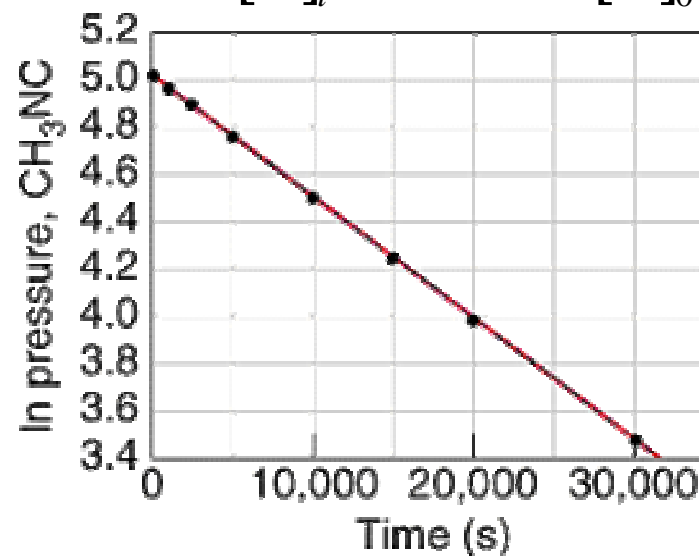
reakcja 1-go rzędu

$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$



(a)

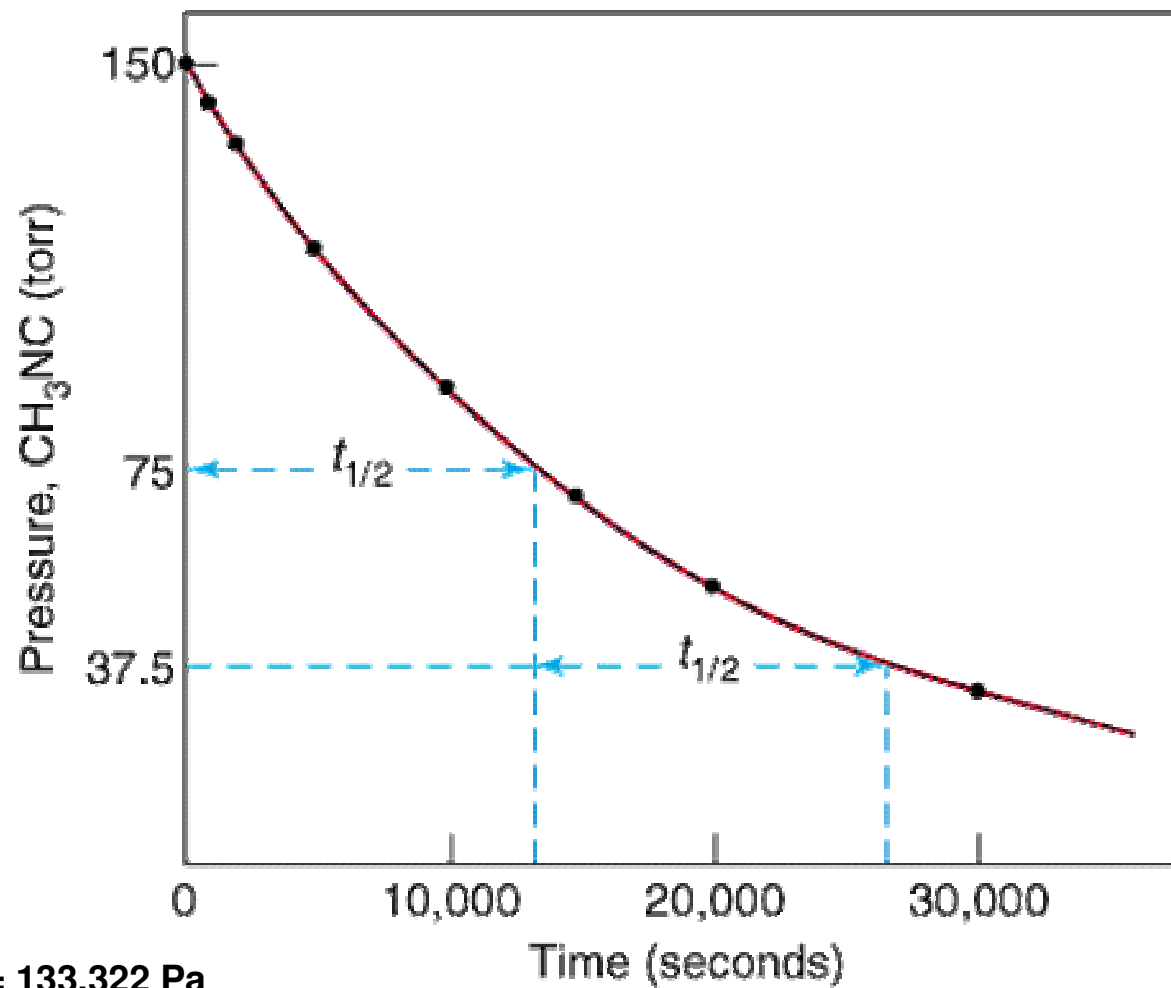
$$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$$



(b)

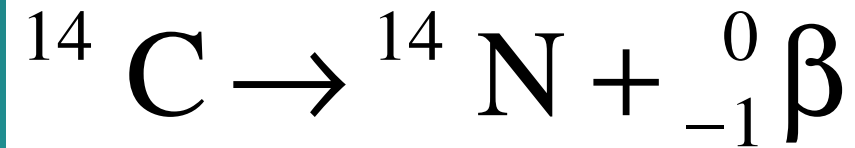


czas połowicznej przemiany dla reakcji 1-go rzędu

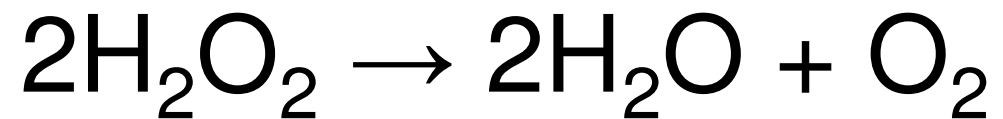


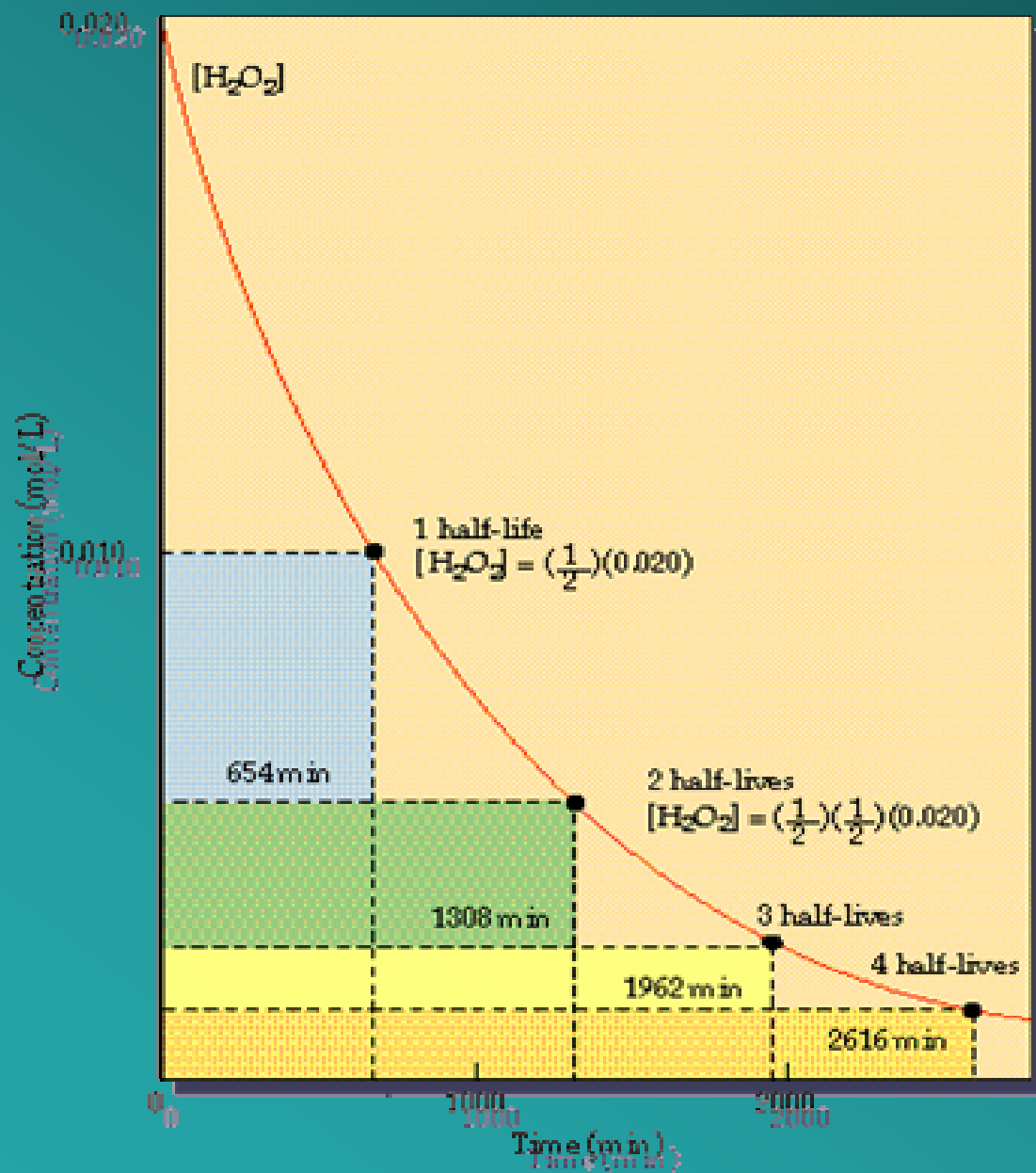
rozpad radioaktywny jest typowym przykładem reakcji 1-go rzędu

^{14}C , ^{239}Pu , ^{99}Tc



innym przykładem reakcji 1-go rzędu jest rozpad H_2O_2





innym przykładem reakcji 1-go rzędu jest rozpad H_2O_2

okres półtrwania



| | |
|-------------------|------------------------|
| ^{226}Ra | 1622 lat |
| ^{214}Po | $1,62 \cdot 10^{-4}$ s |
| ^{212}Po | $3 \cdot 10^{-7}$ s |

Zadanie

Oblicz ile procent atomów pierwiastka promieniotwórczego E pozostanie w preparacie po 15 dniach, wiedząc, że okres jego połowicznego rozpadu wynosi $\tau_{1/2} = 5$ dni.

| | |
|--------|-------|
| 5 dni | 50% |
| 10 dni | 25% |
| 15 dni | 12,5% |

$$\frac{1}{2^n} \cdot 100\%$$

n- ilość okresów półtrwania

reakcja II-go rzędu

reakcja 2-go rzędu

$$r = k[A]^2 \quad r = -\frac{d[A]}{dt}$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

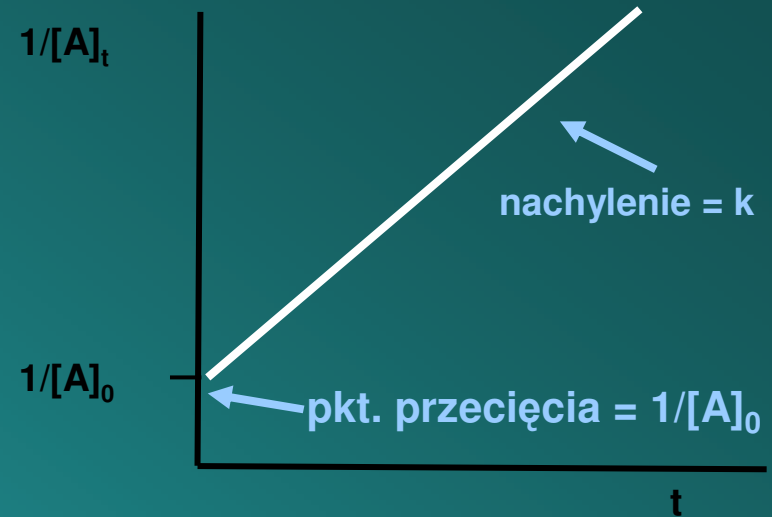
$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} -\frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k dt$$

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

funkcja liniowa: $y = ax + b$

$$1/[A]_t = kt + 1/[A]_0$$

jeśli wykres $1/[A]_t$ od czasu jest linią prostą
wtedy reakcja jest 2-go rzędu.



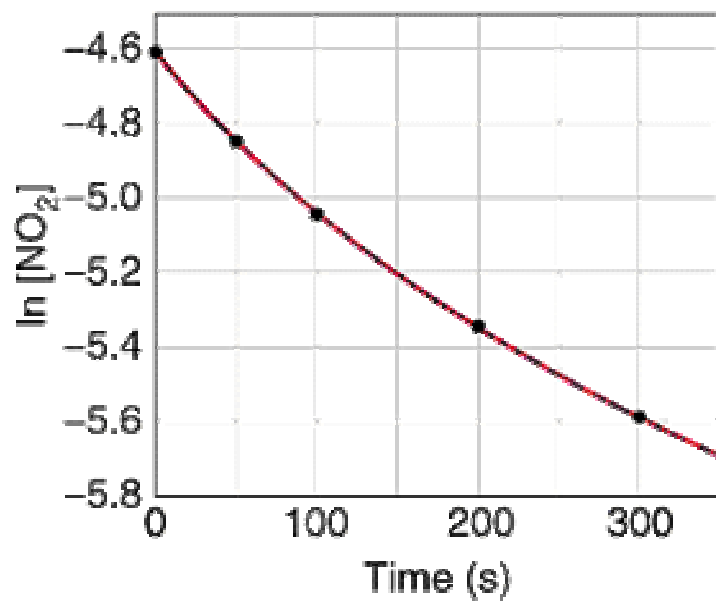
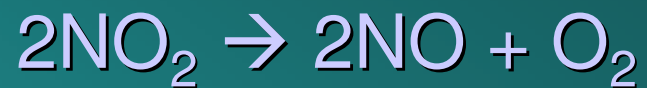
czas połowicznej przemiany $t_{1/2}$:

$$\frac{1}{\frac{1}{2}[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

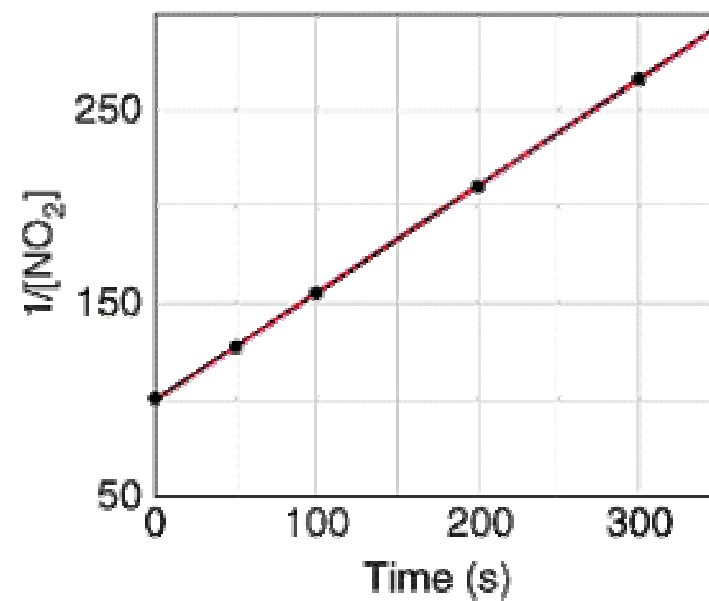
$$\frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

reakcja 2-go rzędu

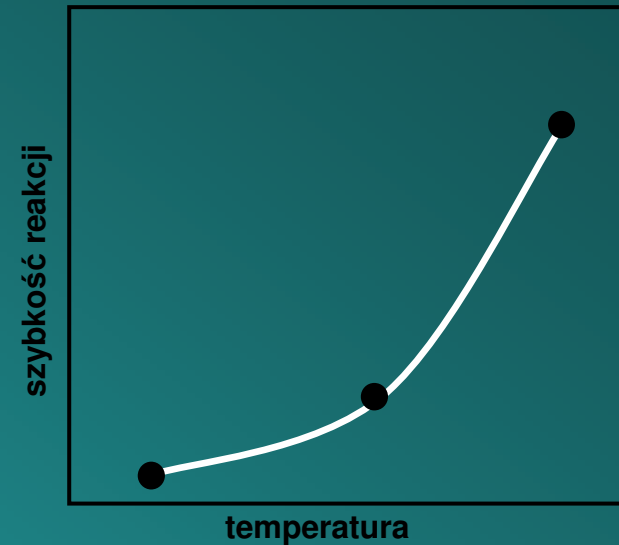
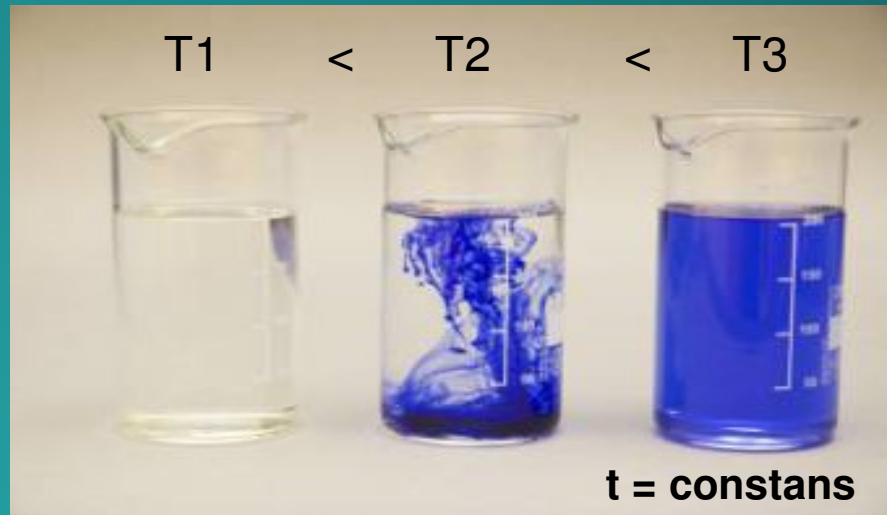


(a)

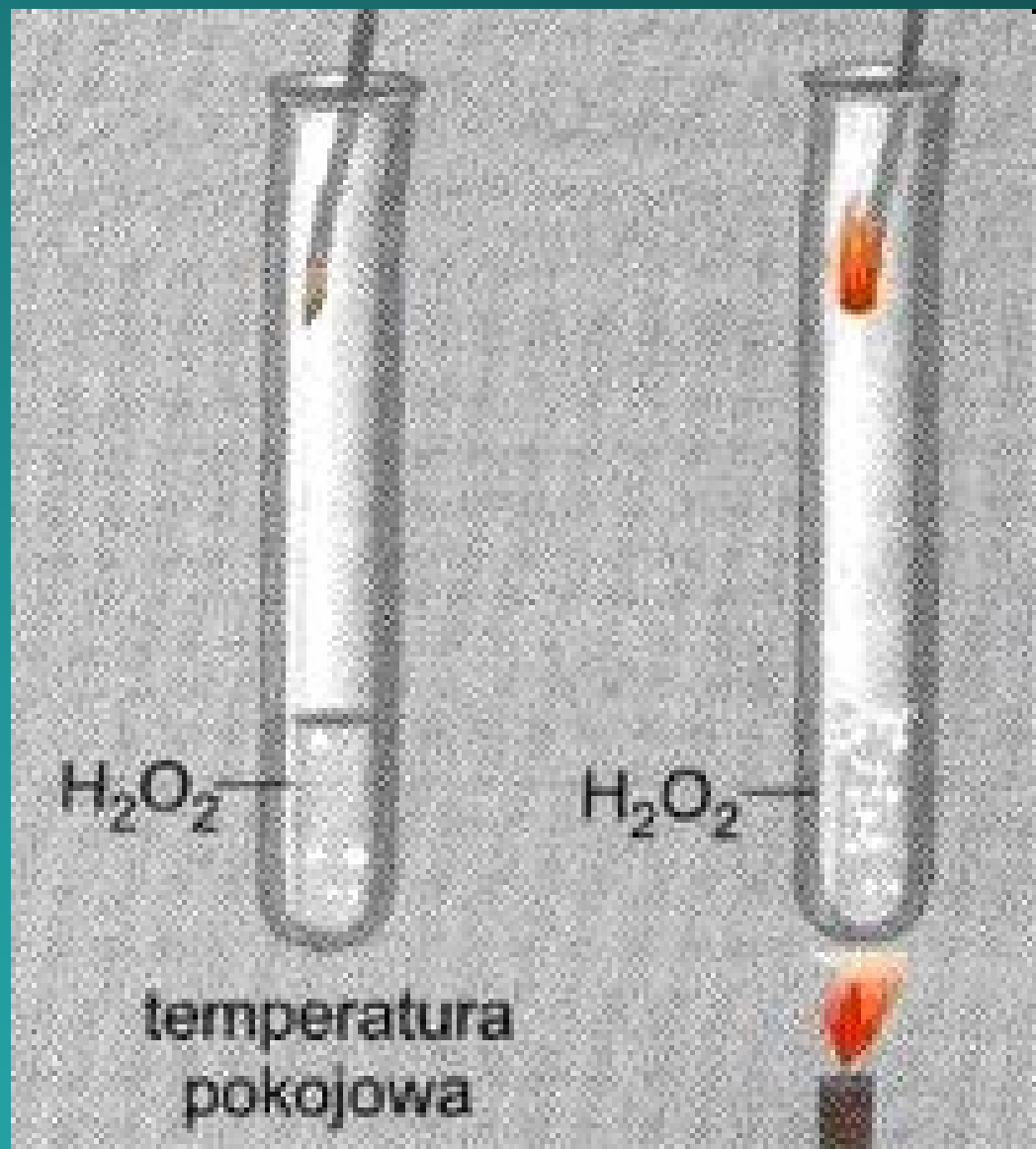


(b)

wpływ temperatury na szybkość reakcji chemicznej



im wyższa temperatura
tym reakcja chemiczna zachodzi z większą szybkością



$$r = kf(c)$$



we wzorze na szybkość nie ma wpływu temperatury

stała szybkość reakcji musi zależeć od T

przykład:

dla reakcji $\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$

$$190\text{ }^\circ\text{C} \quad k_{190} = 2.52 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$250\text{ }^\circ\text{C} \quad k_{250} = 3.16 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Równanie Arrheniusa

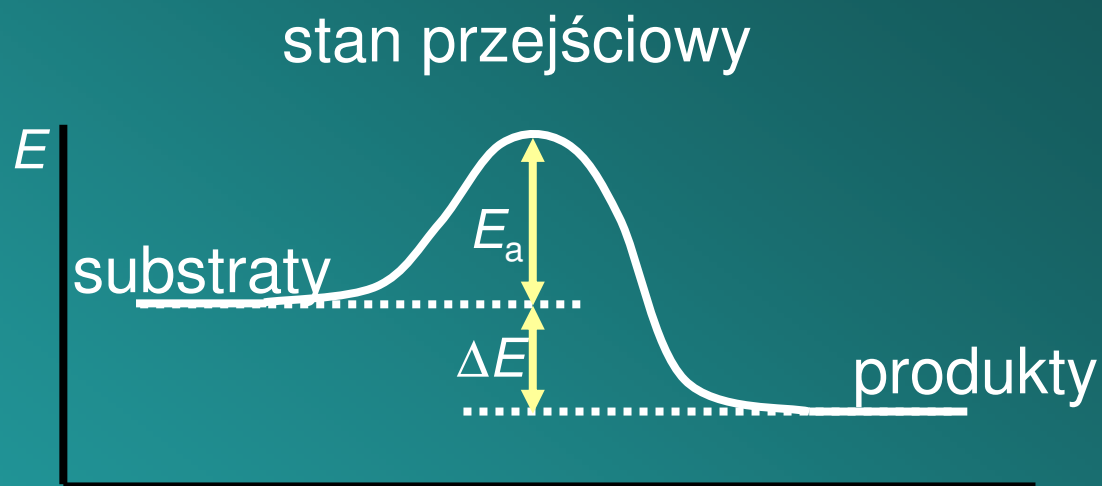
$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

A = czynnik częstości zderzeń (L/mol*s)

E_a = energia aktywacji (kJ/mol)

R = stała gazowa, 8.3145 J/mol*K

diagram energetyczny reakcji chemicznych

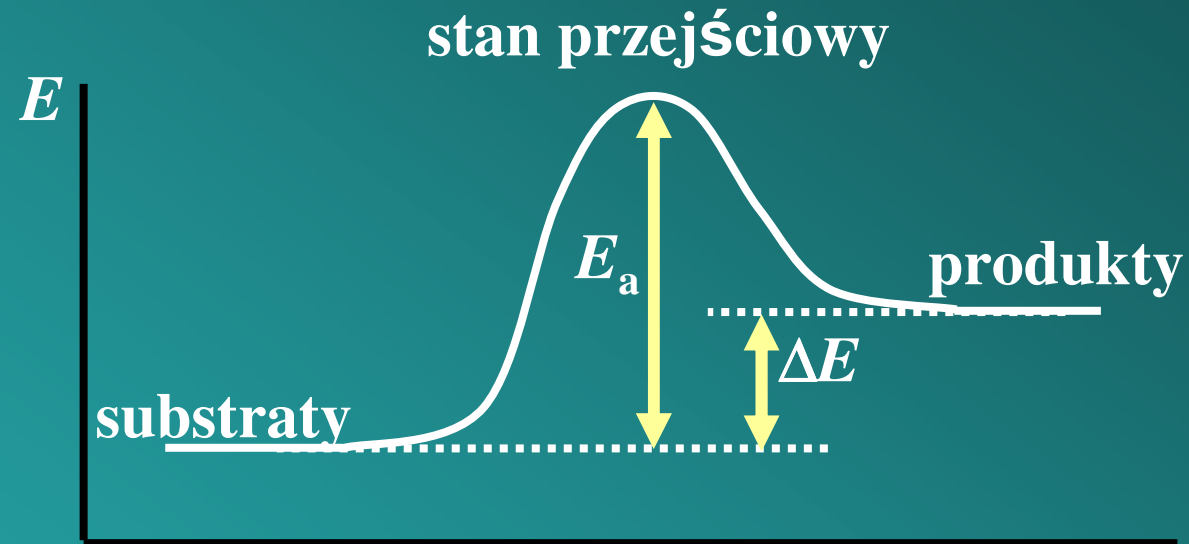


reakcja egzotermiczna

energia aktywacji $E_a = E_{(\text{stan przejściowy})} - E_{(\text{substraty})}$

ciepło reakcji, energia reakcji $\Delta E = E_{(\text{produkty})} - E_{(\text{substraty})}$

diagram energetyczny reakcji chemicznych



reakcja endotermicznej

energia aktywacji

- wielkość bariery energetycznej, którą musi pokonać układ reagujących indywidualów chemicznych, aby doszło do reakcji chemicznej

$$E_a = -RT \ln\left(\frac{k}{A}\right)$$

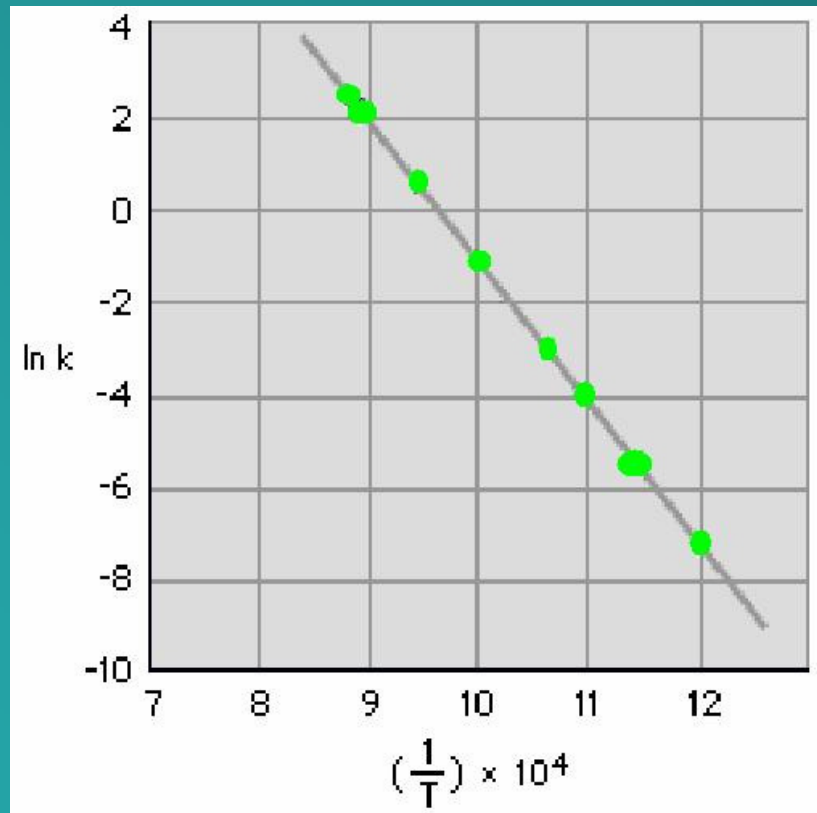
- energię aktywacji dla reakcji można wyznaczyć na podstawie równania Arrheniusa znając szybkość reakcji w różnych temperaturach

metoda graficzna

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$



$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$



nachylenie = $-E_a/R$

pkt. przecięcia = $\ln A$

na podstawie dwóch punktów

$$E_a = \frac{R \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

Katalizator

substancja która przyspiesza reakcję i nie zostaje zużyta w trakcie katalizowanej reakcji.

Enzym

duża cząsteczka (zwykle białko) katalizująca reakcje biologiczne..

Katalizę dzielimy na:

Homogeniczną: katalizator stanowi tą samą fazę jak substraty.

Heterogeniczną: katalizator stanowi oddzielną fazę niż substraty.

przykład procesu katalitycznego

Rozkład wody utlenionej przebiega powoli:

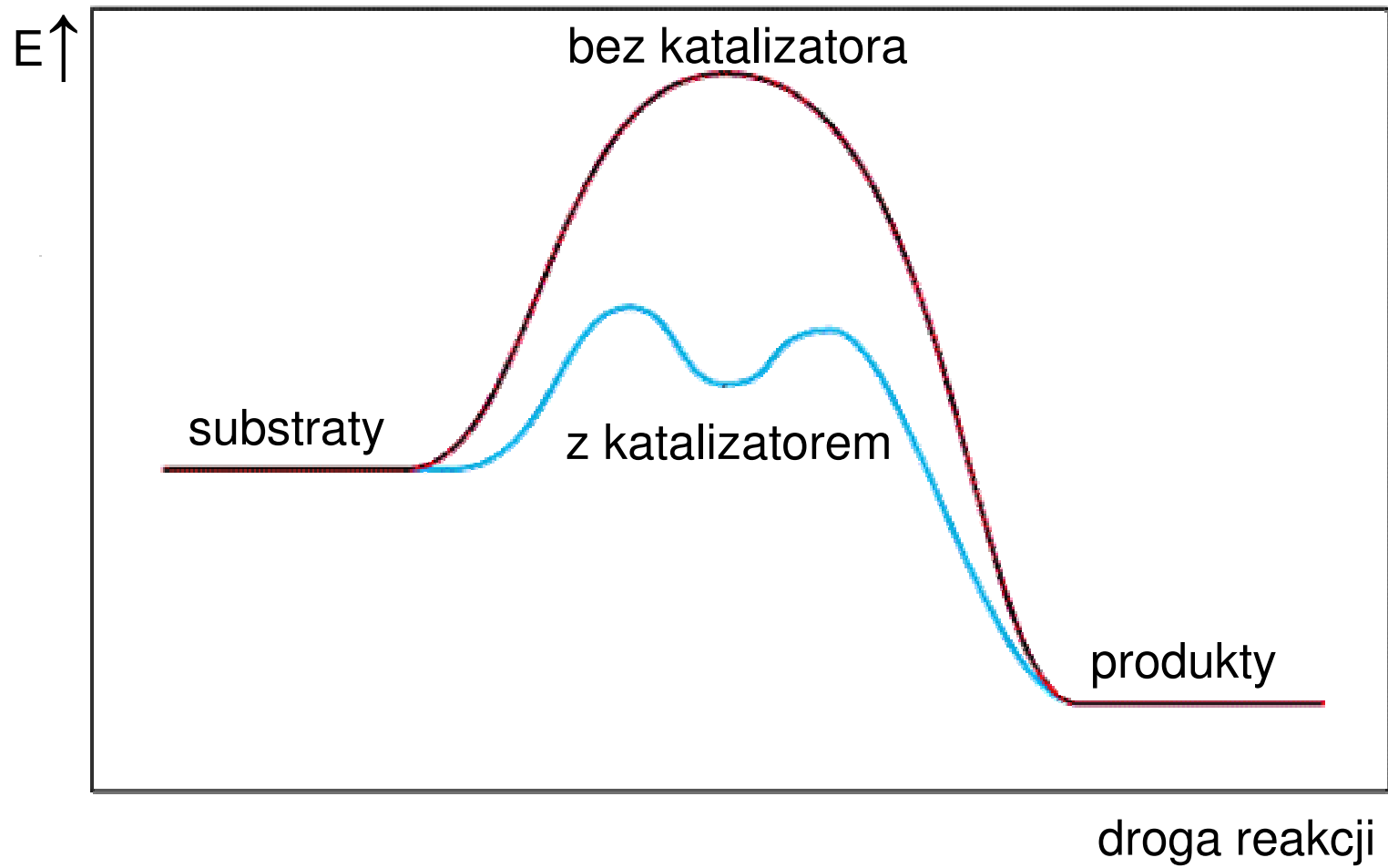


Dodatek KI przyspiesza reakcję

Mechanizm:



$$\text{Szybkość reakcji} = k [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{I}^-]$$





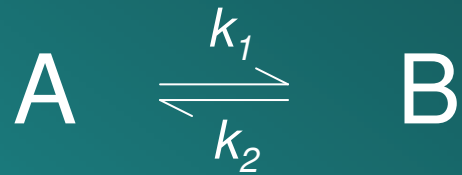
reakcja dozwolona termodynamicznie

dlaczego nie zachodzi samorzutnie?

reakcja niedozwolona kinetycznie!

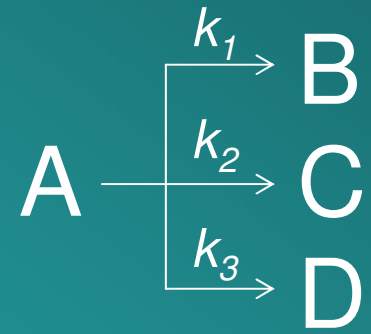
reakcje złożone

reakcje odwracalne



$$r = \vec{r} - \overset{\leftarrow}{r}$$

reakcje równoległe



reakcje następcze



Zadanie 1

Podaj w jakich jednostkach wyraża się stała szybkości reakcji:

- zerowego rzędu
- pierwszego rzędu
- drugiego rzędu

Zadanie 2

Szybkość reakcji $A + 2B \rightarrow 3C + D$ wynosi $1,0 \text{ mol}/(\text{dm}^3 \cdot \text{s})$.

Jaka jest szybkość tworzenia lub zużywania poszczególnych reagentów?

Zadanie 3

Energia aktywacji reakcji rozpadu N_2O_5 wynosi $24,7 \text{ kcal/mol}$.

Ile razy szybciej reakcja ta przebiegnie w temperaturze 35°C aniżeli w temperaturze 25°C ?

Zadanie 4

Stała szybkości rozpadu pewnej substancji w temperaturze 24 °C wynosi $1,70 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$, a w temperaturze 37 °C $2,01 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$. Oblicz parametry Arrheniusa dla tej reakcji.

Zadanie 5

Badano rozkład gazowego N_2O_5 w temp. 55 °C w zamknięty naczyniu. Stała szybkości tej reakcji wynosi $1,42 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Na początku eksperymentu ciśnienie cząstkowe N_2O_5 wynosiło $p_0 = 2,88 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

- Zapisz równanie (równania) przebiegających reakcji
- Określ rząd badanej reakcji
- Oblicz czas połowicznego rozpadu N_2O_5
- Po jakim czasie cząstkowe ciśnienie N_2O_5 obniży się do $3,6 \cdot 10^4 \text{ Pa}$?

Zadanie 6

Obliczyć wiek minerału zawierającego w 1g $3 \cdot 10^{-7}$ g uranu i $5 \cdot 10^{-5}$ cm³ helu (w przeliczeniu na warunki normalne). Należy przyjąć w obliczeniach okres półtrwania uranu za równy $4,51 \cdot 10^9$ lat, pamiętając przy tym, że rozpad jednego jądra uranu 238 daje w ostatecznym wyniku ²⁰⁶Pb i 8 cząsteczek α .

Zadanie 7

Jeden ze sposobów oznaczania wieku minerałów („datowanie”) jest tzw. „metoda argonowa”.

Polega na porównaniu zawartości promieniotwórczego izotopu ^{40}K i okludowanego izotopu ^{40}Ar . W najprostszej wersji tej metody zakłada się że cała ilość argonu-40 jest produktem promieniotwórczego rozpadu ^{40}K .

Okres połowicznego rozpadu izotopu ^{40}K jest tak długi ($1,3 \cdot 10^9$ lat) , że metodą argonową można oznaczać wiek minerałów, porównywalny z wiekiem Ziemi. Próbka pewnego minerału zawierała 0,072 g potasu-40, a z porów tej próbki uzyskano 82 cm^3 argonu-40 (w temp. 290K i od ciśnieniem 1013 hPa).

- Napisz równanie kinetyczne stanowiące podstawę obliczenia wieku minerału
- Oblicz stałą rozpadu promieniotwórczego, odpowiadającą podanemu w treści zadania czasowi połowicznego rozpadu ^{40}K
- Oblicz wiek minerału