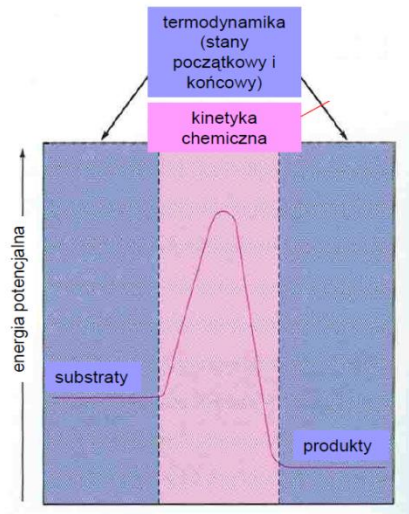


Wykład 12

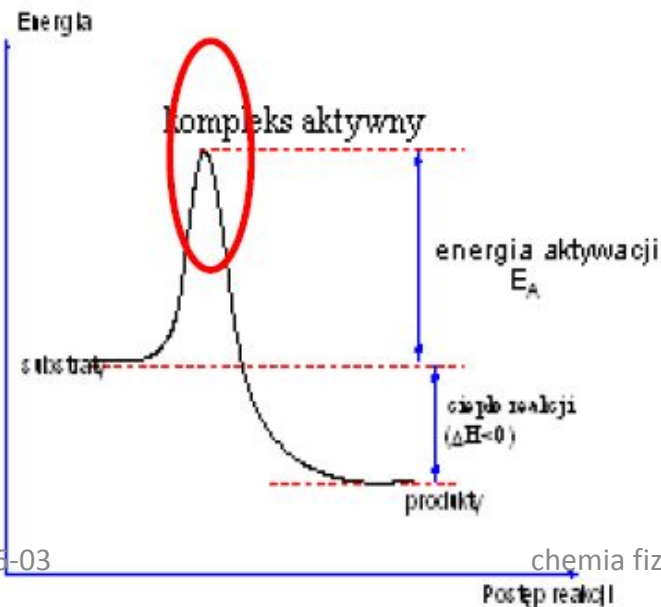
KINETYKA CHEMICZNA

Kinetyka a termodynamika równowagowa

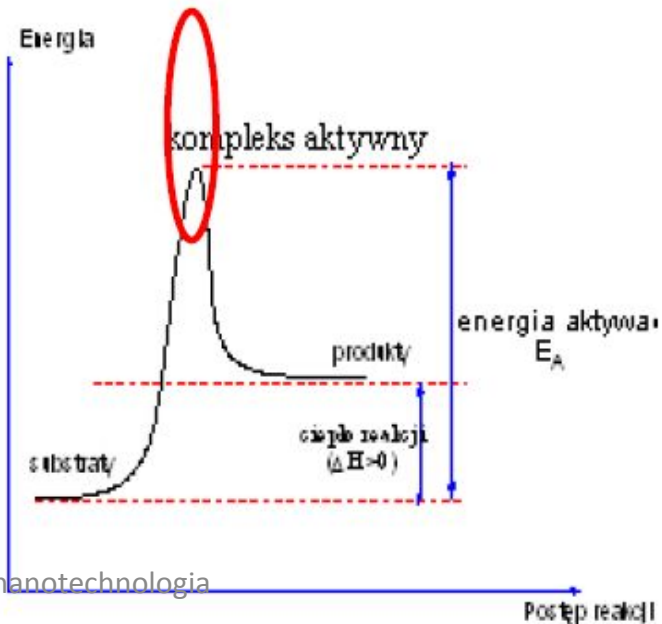


- Termodynamika odpowiada na pytanie czy reakcja może zachodzić?
- Kinetyka odpowiada na pytanie jak szybko reakcja przebiega, jeżeli jest możliwa?

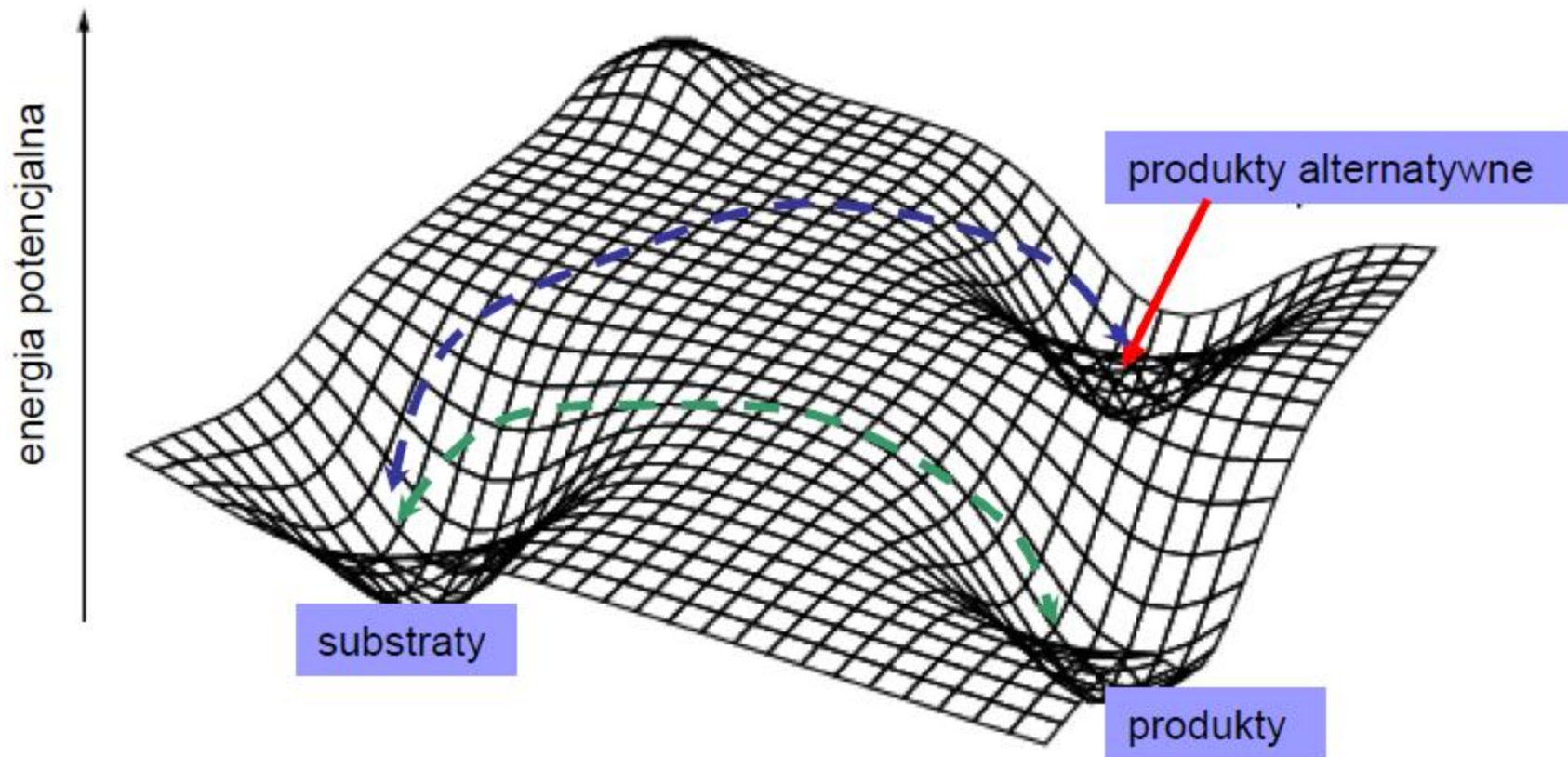
Reakcja egzotermiczna



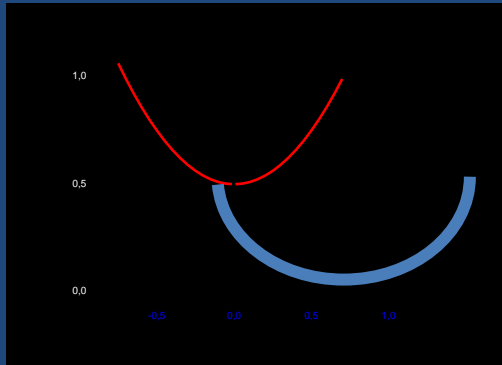
Reakcja endotermiczna



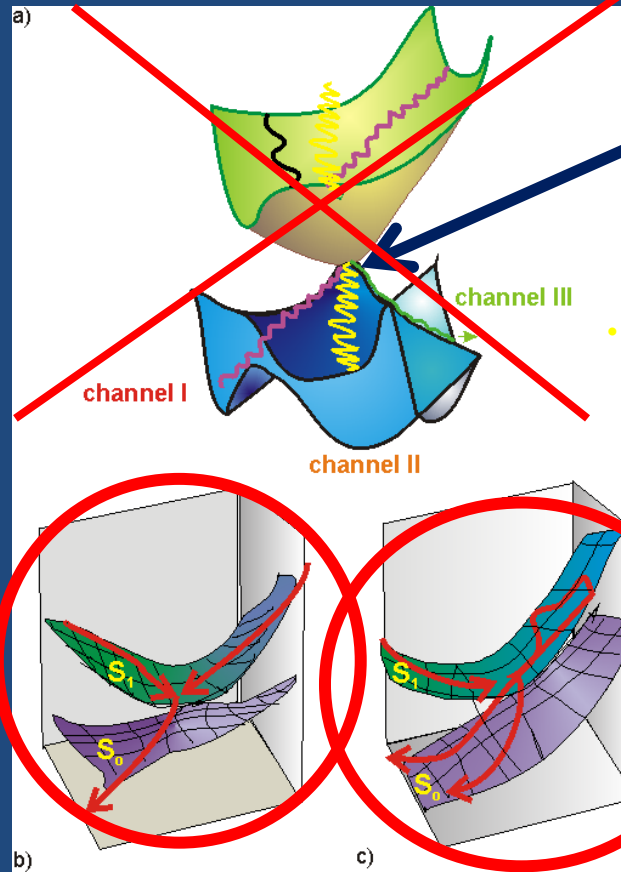
Droga reakcji



Energy dissipation upon an optical excitation is facilitated by the close proximity of potential energy surfaces. These special features are called conical intersections.



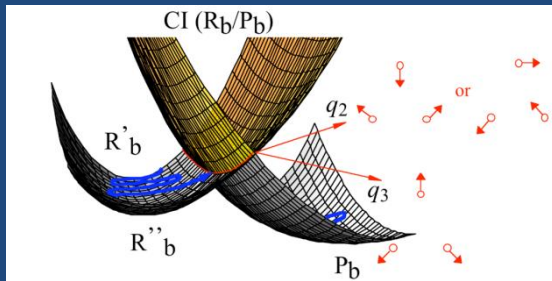
• **Conclusion: accessible peaked intersection (double cone) is bad for photostability**



Peaked intersection (double cone) :
crossing point is lowest energy point on excited state.

- Several channels arise on ground state from the crossing.

- The interstate coupling facilitates fast radiationless transitions between the surfaces. It is often called the vibronic coupling because the coupling between different electronic states results in the coupling between electronic states and vibrational modes.



In peaked intersections, the excited molecule is 'funnelled' towards the point of intersection regardless of its approach direction. This should lead to efficient transitions (red arrows) from the excited to the ground PES. If more than two molecular vibrations are involved, then the conical intersection forms a high-dimensional 'seam' between the two states, rather than a single point.

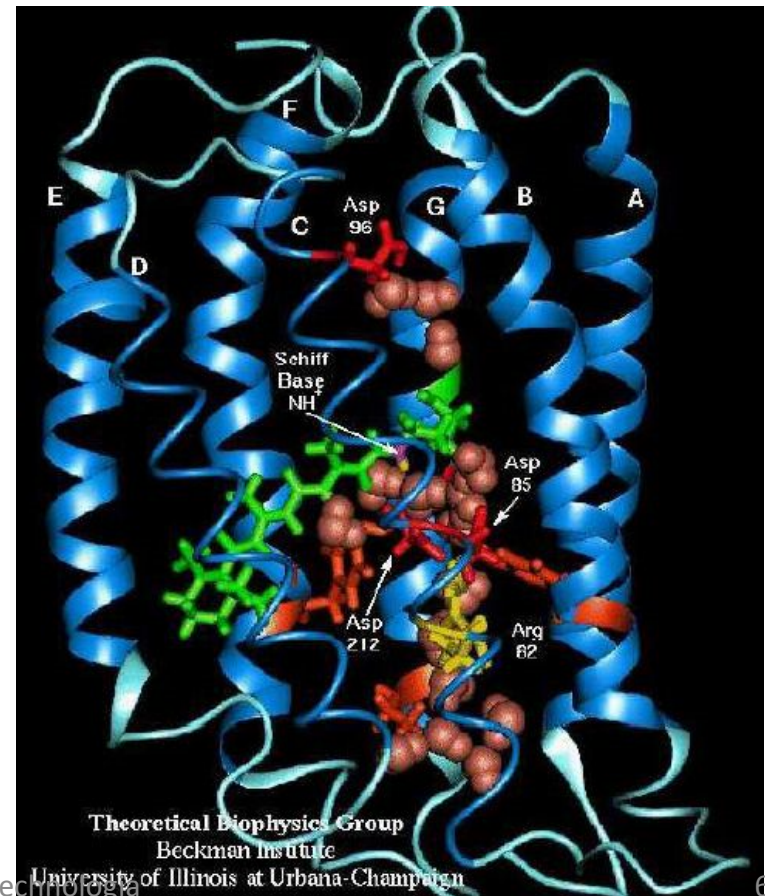
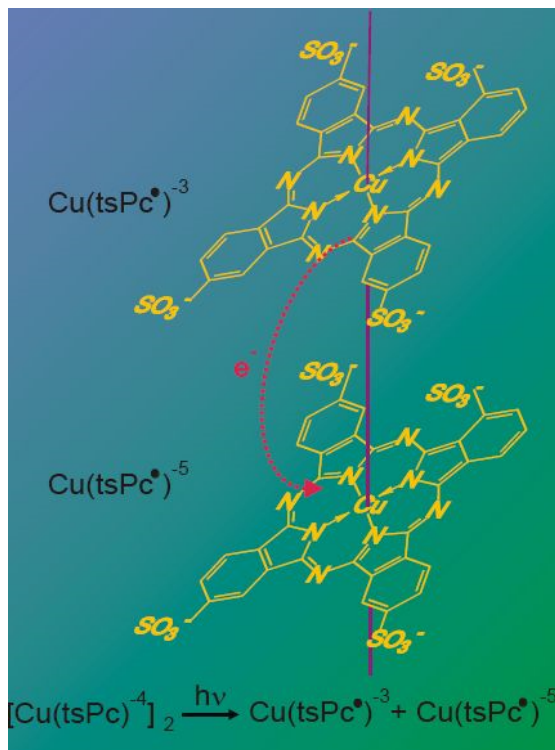
In contrast, sloped topographies direct the excited molecule towards the intersection less efficiently. This is expected to lead to less efficient transitions (the molecule is more likely to 'miss' the intersection, like the arrow that passes from the excited to the ground state and then back again) and a wider variety of reaction products

Szybkość reakcji

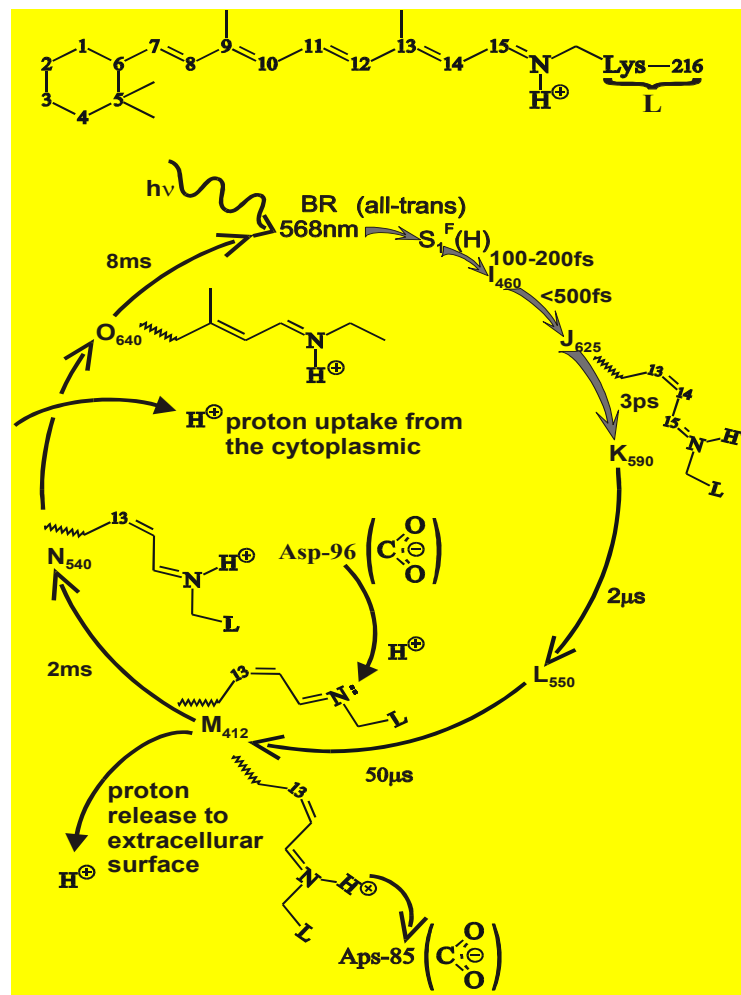
Badania procesów ultraszybkich :

-Fotochemia fotouczulaczy stosowanych w terapii PDT

-Fotocykl bakteriorodopsyny



Fotocykl bakteriorodopsyny – jako przykład procesów kinetycznych zachodzących w różnej skali czasowej



How does Nature protect the genetic code from damage by harmful UV radiation?

How does Nature protect itself from production of harmful radicals and dangerous ionization?

How is light-energy collected in the biological photoreceptors such as retinal based rhodopsin family?

Answering these questions can provide insight into many molecular reactions including the stability of DNA exposed to UV light. Presumably, biological systems must have inherent protection mechanisms that quickly convert dangerous electronic excitation into less-dangerous vibrational energy that subsequently cools rapidly in solution. To answer these questions we need tools that will be able to monitor very fast processes occurring in the excited states.

EXPERIMENTAL METHODS

- **Femtosecond VIS absorption by pump-probe spectroscopy**
- **Femtosecond IR absorption by pump-probe spectroscopy**
- **Resonance Raman Spectroscopy**
- **Picosecond time resolved CARS**
- **Raman imaging and mapping**

To answer the questions about the photostability we have to understand mechanisms of relaxation and energy dissipation upon an optical excitation. We will demonstrate that the mechanism seems to be universal both for H-bond systems (such as DNA strand) , solvated electrons (important in ionization and radicals) , and biologically important photoreceptor proteins such as rhodopsin family.

Przykłady reakcji możliwych termodynamicznie, które jednak nie przebiegają z zauważalną szybkością



Substraty chcą ze sobą przereagować, ale nie mogą znaleźć drogi, po której da się przejść na stronę produktów

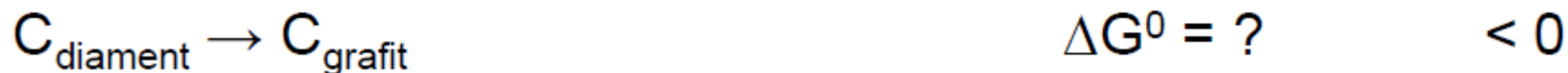
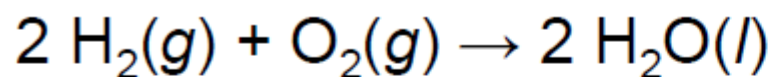


Tabela 1. Dane termodynamiczne w 25°C, przy ciśnieniu standardowym dla wybranych substancji nieorganicznych

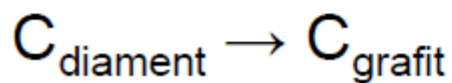
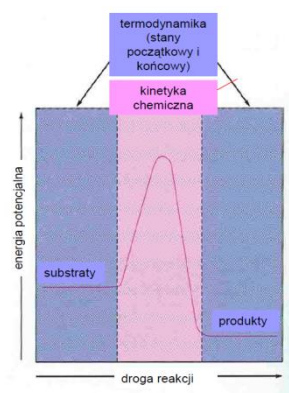
Substancja	Entalpia tworzenia ΔH_f^0 , kJ/mol	Entalpia swobodna tworzenia ΔG_f^0 , kJ/mol	Entropia S^0 , J/(K·mol)
<i>Węgiel</i>			
C(s, grafit)	0	0	5.740
C(s, diament)	1.895	2.900	2.377
C(g)	716.68	671.26	158.10
CO(g)	-110.53	-137.17	197.67
CO ₂ (g)	-393.51	-394.36	213.74

Przykłady reakcji możliwych termodynamicznie, które jednak nie przebiegają z zauważalną szybkością

Substancja	Entalpia tworzenia ΔH_f^0 , kJ/mol	Entalpia swobodna tworzenia ΔG_f^0 , kJ/mol	Entropia S^0 , J/(K·mol)
H ₂ O(c)	-285.83	-237.13	69.91
H ₂ O(g)	-241.82	-228.57	188.83
<i>Tlen</i>			
O ₂ (g)	0	0	205.14



$$\Delta G^0 = ? < 0$$



$$\Delta G^0 = ? < 0$$

Szybkość reakcji chemicznej

Szybkość reakcji chemicznej, v , definiujemy jako zmiany stężenia (ciśnienia cząstkowego) wybranego reagenta w jednostce czasu odniesioną do stechiometrycznego współczynnika reakcji, ν_i

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{|\Delta[c_i]|}{\Delta t} \qquad v = \frac{1}{\nu_i} \frac{|dc_i|}{dt}$$

np. dla reakcji $A \rightarrow B$, mamy

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

a dla reakcji $2A + B \rightarrow 3C$

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt}$$

Szybkość reakcji chemicznej

Przykład : Szybkość tworzenia NO w reakcji $2\text{NOBr} = 2\text{NO} + \text{Br}_2$ zachodzącej w fazie gazowej wynosi $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$. Oblicz szybkość reakcji oraz szybkość zaniku NOBr.

Szybkość tworzenia NO jest równa szybkości zaniku NOBr, ponieważ $v_{\text{NO}} = v_{\text{NOBr}} (= 2)$
Szybkość reakcji, zgodnie z definicją wynosi:

$$v = -\frac{1}{v_{\text{NOBr}}} \frac{d[\text{NOBr}]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NOBr}]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

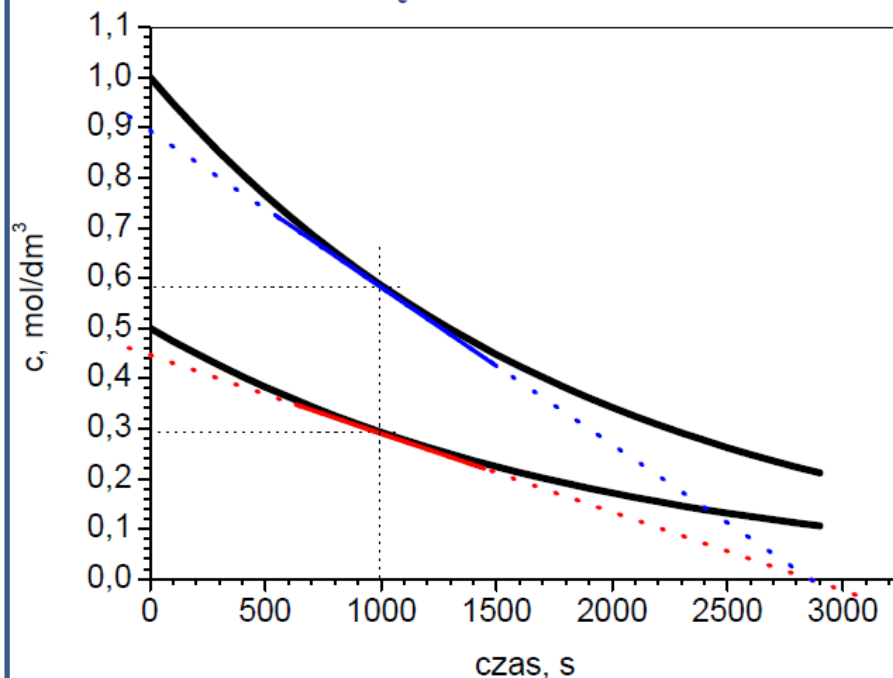
$$v = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

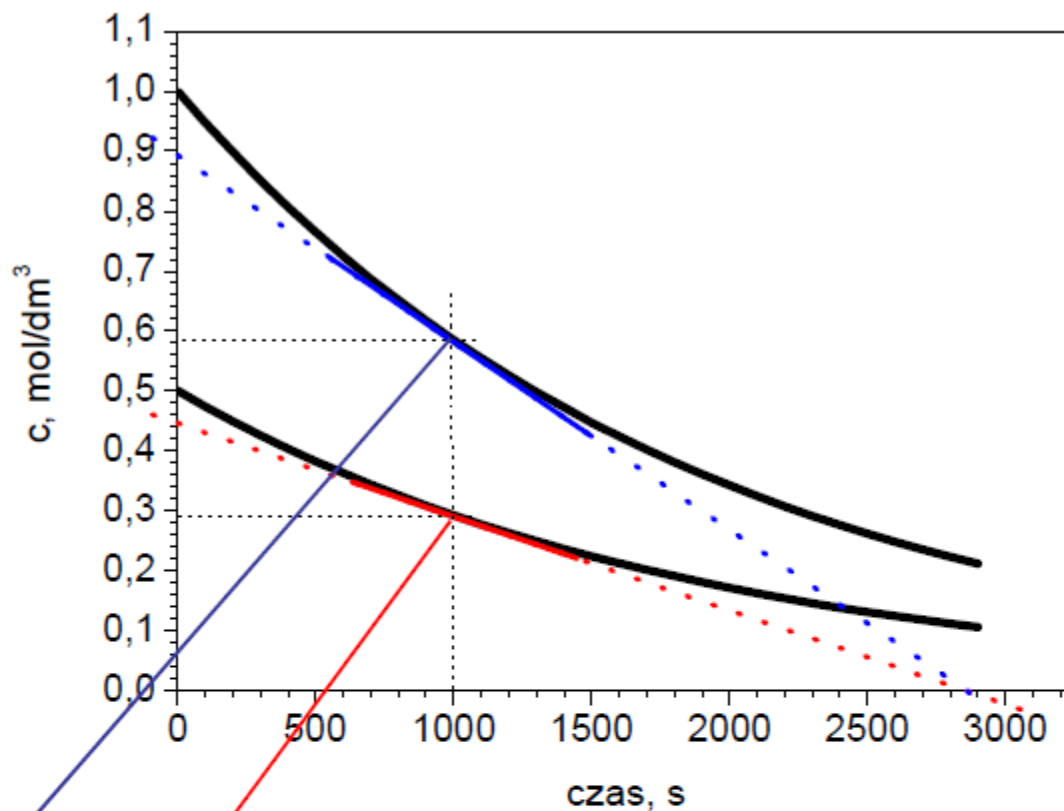
Jaka jest szybkość tworzenia Br_2 ?

Szybkość reakcji chemicznej

Przebieg reakcji chemicznej można obserwować mierząc ciśnienie cząstkowe lub stężenie wybranego reagenta. Doświadczenie wskazuje, że zmiany tej wielkości są szybkie na początku danej reakcji i systematycznie zwalniają wraz z upływem czasu. Oznacza to, że szybkość reakcji maleje wraz ze zmniejszaniem się stężenia substratów.

Zależność szybkości reakcji od stężenia substratu





$$v = \left(\frac{dc}{dt} \right)_{1000} = \frac{0,9 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{2850 \text{ s}} = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v = \left(\frac{dc}{dt} \right)_{1000} = \frac{0,45 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{2850 \text{ s}} = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Szybkość reakcji chemicznej

Dla wielu reakcji chemicznych zależność ich szybkości od stężenia da się przedstawić zależnością zwaną **równaniem kinetycznym reakcji**:

$$v = k [A]^x \cdot [B]^y \dots$$

gdzie: **x, y, ...** s liczbami całkowitymi, zwanymi **rzędem reakcji** względem odpowiedniego reagenta oraz **k** jest współczynnikiem proporcjonalności zwanym **stałą szybkości reakcji**

Przykład : Jakie są jednostki stałej szybkości reakcji której równanie kinetyczne ma postać: (a) $v = k[A]$ and (b) $v = k[A][B]$

(a) s^{-1}

(b) $M^{-1}s^{-1}$

Stała szybkości reakcji $k(T)$

Równanie kinetyczne reakcji jest równaniem empirycznym (doświadczalnym). Oznacza to, że poznajemy je wykonując serię odpowiednich doświadczeń, które pozwalają wyznaczyć rzędy reakcji względem poszczególnych reagentów oraz wartość stałej szybkości reakcji.

Wiemy już, że szybkość reakcji zależy od stężenia substratów. Wiadomo także, że szybkość reakcji rośnie wraz ze wzrostem temperatury. W równaniu kinetycznym zależność ta jest ukryta w stałej szybkości reakcji, która jest funkcją temperatury, nie zależy jednak od stężenia substratów.

$$v = k(T) \cdot [A]^x \cdot [B]^y \dots$$

Rząd reakcji

$v = k[A]$ reakcja pierwszego rzędu

$v = k[A][B]$ reakcja pierwszego rzędu względem A oraz
pierwszego rzędu względem B
(całkowity/ogólny rząd reakcji $n = 2$)

$v = k[A]^2$ reakcja drugiego rzędu

równanie chemiczne

równanie kinetyczne



$$v = k[\text{NO}_2]^2$$

Określ rząd reakcji. Odp: Rząd 2 względem NO_2 , rząd 0 względem CO
Ogólny rząd reakcji $n = 2$

Rząd reakcji

Rząd a cząsteczkowość reakcji

W poprzednim przykładzie podana jest reakcja, w której biorą udział dwa substraty (jedna cząsteczka NO_2 reaguje z jedną cząsteczką CO), ale jej szybkość zależy tylko od stężenia jednego z tych substratów.

Zgodność rzędu i cząsteczkowości reakcji ma miejsce zawsze w przypadku **reakcji elementarnych**. Ogólnie, jednak rząd reakcji nie musi się zgadzać z jej cząsteczkowością.

Rząd reakcji może być ułamkowy, np.:

$$v = k [A]^{1/2}[B]$$

Rząd reakcji może być nieokreślony, np.:

$$v = \frac{k[H_2][Br_2]^{\frac{3}{2}}}{[Br_2] + k'[HBr]}$$

Rząd reakcji

Reakcje zerowego rzędu

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

Reakcje zerowego rzędu mają miejsce wtedy, gdy szybkość reakcji nie zależy od stężenia substratu.

Przykłady:

- Rozkład katalityczny substancji gazowej na katalizatorze stałym (kataliza heterogeniczna)
- Szybkość reakcji limitowana szybkością rozpuszczania substancji stałej w cieczy (reakcja heterogeniczna)
- Szybkość reakcji limitowana szybkością dostarczania energii do substratu (reakcje fotochemiczne)

Całkowe równania kinetyczne

Reakcje rzędu zerowego

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

Stała szybkości = szybkość reakcji

$$-d[A] = kdt$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = \int_0^t kdt$$

$$[A] - [A]_0 = -kt$$

Czas połówkowy, $t_{1/2}$, to czas, po którym stężenie substratu zmniejszy się do połowy, czyli do wartości $[A]_0/2$

$$[A]_0 - [A] = kt$$

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

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

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

Całkowe równania kinetyczne

Reakcje rzędu pierwszego

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

k [s⁻¹] pierwszorzędowa stała szybkości

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

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

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

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

zanik eksponencjalny

Całkowe równania kinetyczne

Reakcje rzędu pierwszego

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

podstawiamy $[A] = [A]_0 - x$

x – ubytek stężenia substratu A

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{[A]_0 - x} = k \int_0^t dt$$

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

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

często oznacza się $[A]_0 = a$, wtedy

$$\ln \frac{a}{a - x} = kt$$

Całkowe równania kinetyczne

Reakcje rzędu pierwszego

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

Czas połówkowy, $t_{1/2}$, to czas, po którym stężenie substratu zmniejszy się do połowy, czyli do wartości $[A]_0/2$

$$\ln \frac{[A]_0}{2[A]_0} = -kt_{1/2} \quad \text{czyli} \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

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

W reakcjach pierwszego rzędu czas połówkowy nie zależy od stężenia

Często w opisie procesów pierwszego rzędu wprowadza się pojęcie **czasu relaksacji**, τ .

$$\tau = \frac{1}{k}$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Całkowe równania kinetyczne

Reakcje rzędu pierwszego

Wiele reakcji chemicznych przebiega według równania kinetycznego I-go rzędu, ale także wiele procesów fizycznych można opisać tego typu równaniem, w tym zanik pierwiastków radioaktywnych

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

$$\frac{dN}{N} = -\lambda dt$$

$$\int_{[N]_0}^{[N]} \frac{dN}{N} = -\lambda \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t \quad \text{albo} \quad N = N_0 e^{-\lambda t}$$

dN/dt – aktywność
promieniotwórcza

N – liczba jąder
pierwiastka
radioaktywnego

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

**Okres półrozpadu,
półtrwania**

Całkowe równania kinetyczne

Reakcje rzędu pierwszego

Aktywność promieniotwórcza to szybkość rozpadu, czyli liczba rozpadów promieniotwórczych w jednostce czasu:

$$v = -\frac{dN}{dt}, \text{ gdzie } N \text{ jest liczbą jąder pierwiastka radioaktywnego}$$

Przykład : Okres półtrwania pewnego pierwiastka promieniotwórczego wynosi 4 dni. Po jakim czasie aktywność próbki tego pierwiastka spadnie do 1/6 początkowej wartości.

$$v = -\frac{dN}{dt}$$

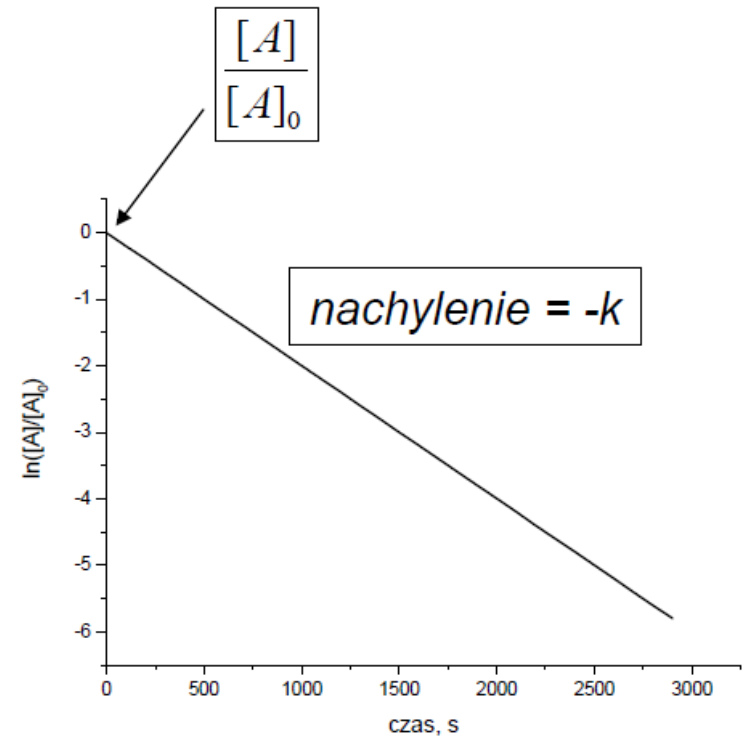
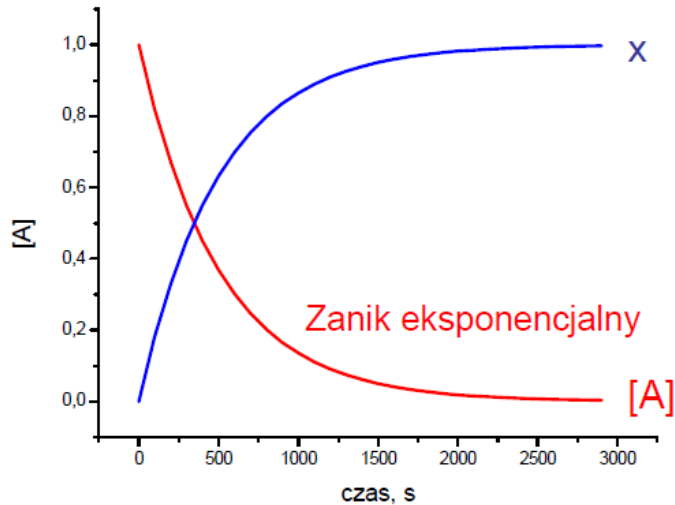
$$\ln \frac{N_0}{N} = \lambda t \quad \text{lub} \quad \ln \frac{N_0}{N} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} t$$

$$\text{po podstawieniu liczb} \quad \ln \frac{6}{1} = \frac{\ln 2}{4 \text{ dni}} t$$

$$\text{a zatem} \quad t = \boxed{} = 12 \text{ dni}$$

Całkowe równania kinetyczne

Reakcje rzędu pierwszego



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

$$x = a(1 - e^{-kt})$$

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

podstawiamy $[A] = [A]_0 - x$

x – ubytek stężenia substratu A

Całkowe równania kinetyczne

Reakcje rzędu drugiego

Równanie stechiometryczne: $2A = \text{produkt}(y)$

$$-\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

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

$$-\frac{1}{[A]} + \frac{1}{[A]_0} = -2kt \quad \text{albo} \quad \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + 2kt$$

$$[A] = \frac{1}{\frac{1}{[A]_0} + 2kt} \quad \text{albo} \quad [A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 2kt}$$

k [$M^{-1}s^{-1}$] – drugorzędowa stała szybkości

Całkowe równania kinetyczne

Reakcje rzędu drugiego

Obliczmy czas połówkowy, $t_{1/2}$

$$-\frac{1}{[A]} + \frac{1}{[A]_0} = -2kt$$

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

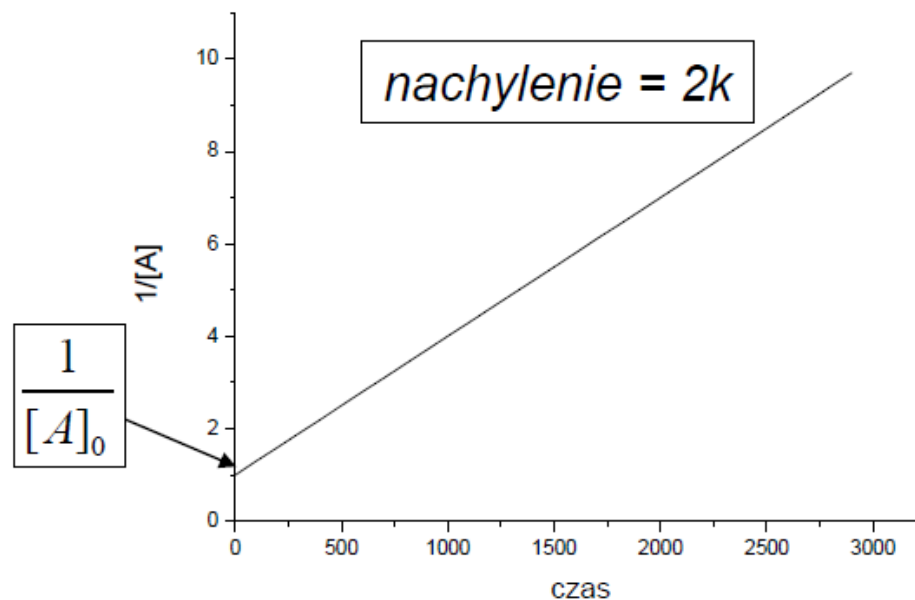
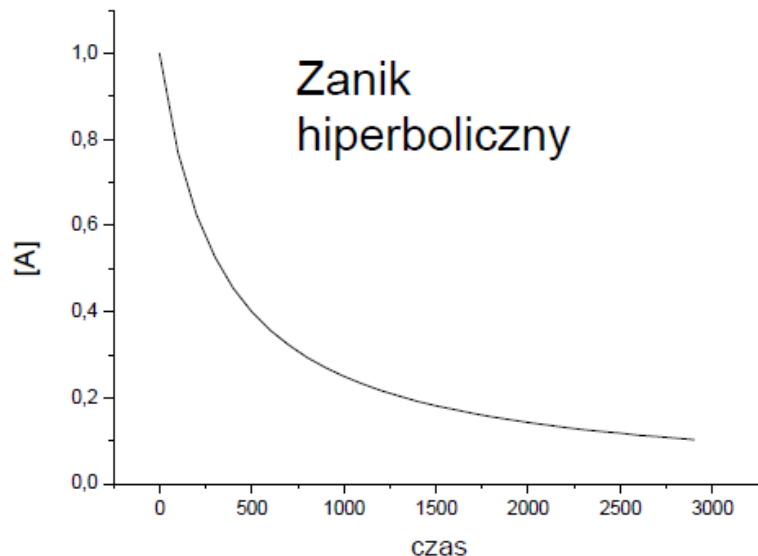
$$\frac{1}{[A]_0} = 2kt_{1/2}$$

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

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

Całkowe równania kinetyczne

Reakcje rzędu drugiego



$$[A] = \frac{1}{\frac{1}{[A]_0} + 2kt}$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + 2kt$$

Całkowe równania kinetyczne

Reakcje rzędu drugiego

Równanie stechiometryczne: $A + B = \text{produkt}(y)$

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

Podstawmy: $[A] = [A]_0 - x$ oraz $[B] = [B]_0 - x$

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

$$\frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k dt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = \int_0^t k dt$$

Całkę po lewej stronie obliczamy metodą przez części.

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left\{ \ln \left(\frac{[A]_0}{[A]_0 - x} \right) - \ln \left(\frac{[B]_0}{[B]_0 - x} \right) \right\} = kt$$

I po przekształceniu otrzymujemy:

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0 ([B]_0 - x)}{[B]_0 ([A]_0 - x)} = kt$$

Pamiętając, że $[A] = [A]_0 - x$ oraz $[B] = [B]_0 - x$ możemy powyższe równanie przekształcić do postaci:

$$\ln \frac{[A]_0 [B]}{[B]_0 [A]} = ([B]_0 - [A]_0)kt$$

Zatem wykres zależności

$$\ln \frac{[A]_0 [B]}{[B]_0 [A]} = f(t) \quad \text{albo} \quad \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = f(t)$$

Jest linią prostą, której współczynnik nachylenia = $([B]_0 - [A]_0) \cdot k$

UWAGA:

Przy innej stechiometrii reakcji postać równania scałkowanego będzie inna

Rząd i szybkość reakcji

Przykład : Po upływie 1000 s przereagowała połowa związku A. Jaki procent związku A pozostanie po upływie 2000 s, jeżeli zachodząca reakcja jest względem niego rzędu:
a) zerowego, b) pierwszego, c) drugiego, d) trzeciego ?

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

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

$$[A]_0 - [A] = kt$$

a) 0%

b) 25%

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

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

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

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

c) 33%

$$-\frac{1}{[A]_0} + \frac{1}{[A]} = -\frac{1}{t_{1/2}[A]_0} t$$

$$-\frac{1}{[A]_0} + \frac{1}{[A]} = -\frac{1}{1000[A]_0} 2000$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{3} \Rightarrow [A] = 0,33[A]_0$$

W reakcjach pierwszego rzędu czas połówkowy nie zależy od stężenia

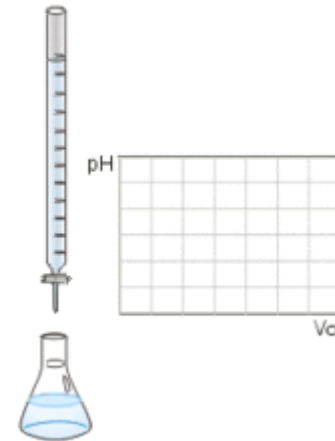
d) wskazówka:

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

Doświadczalne metody badań kinetycznych

Wpływ temperatury na szybkość reakcji

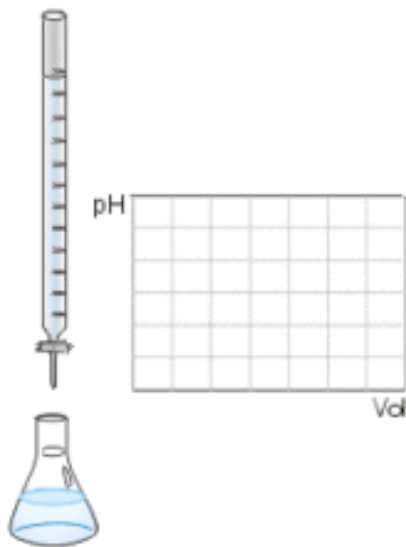
- miareczkowanie (różnymi technikami)
- pomiar ciśnienia całkowitego mieszaniny reakcyjnej
- spektrofotometria (obserwacja zmian absorpcji światła monochromatycznego)
- rozpraszanie światła
- konduktometria (zmiany przewodności)
- potencjometria (zmiany pH)
- polarymetria
- chromatografia gazowa
- NMR (MRJ - magnetyczny rezonans jądrowy)
- spektrometria mas



<http://pl.wikipedia.org/wiki/Plik:Titolazione.gif>

Miareczkowanie (różnymi technikami)

Miareczkowanie - chemiczna technika [analizy ilościowej](#) polegająca na dodawaniu roztworu - tzw. [titranta](#) z [biurety](#) w postaci kropeł do roztworu zwanego [analitem](#). Roztwory odczynników o znanym stężeniu (mianie) używane do miareczkowania nazywa się roztworami mianowanymi



<http://pl.wikipedia.org/wiki/Plik:Titolazione.gif>

Ze względu na rodzaj reakcji w roztworze:

- [alkacymetria](#) – czyli miareczkowanie oparte na [reakcji zobojętniania](#); titrant reagując z analitem zmienia [pH](#) układu; zmiany pH można mierzyć za pomocą [chemicznych wskaźników pH](#) lub przy pomocy pH-metrów
- [redoksymetria](#) – oparta jest na [reakcji redoks](#), która powoduje albo zmianę barwy albo zmianę przewodnictwa elektrycznego ([konduktometria](#))
- [kompleksonometria](#) – oparta jest na reakcjach, w których powstają zwykle barwne [związki kompleksowe](#); najczęściej stosowaną tu techniką jest [kompleksonometria](#)^[1]
- metody strąceniowe – [argentometria](#) - oparte na reakcjach tworzenia się trudno rozpuszczalnych osadów o ściśle określonym składzie, powstających szybko i łatwo opadających na dno

Miareczkowanie

Doświadczalne metody badań kinetycznych

Wolne reakcje zachodzące w roztworach lub w fazie gazowej można śledzić chemicznymi metodami analitycznymi, np. miareczkując:

Zmydlanie estru w środowisku zasadowym (Lab Chem. Fiz. ćw. 22):
$$\text{R-COO-R}' + \text{OH}^- = \text{R-COO}^- + \text{R}'\text{-OH}$$

Co pewien czas pobiera się próbkę reagującej mieszaniny i rozcieńcza roztworem HCl o znanym stężeniu w celu zahamowania reakcji. Następnie nadmiar kwasu odmiareczkuje się zasadą.

Dysocjacja jodowodoru:
$$2\text{HI} = \text{H}_2 + 2 \text{I}_2$$

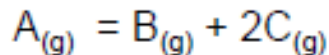
Reakcję można prowadzić w zamkniętych ampulkach (termostatowanych), które co pewien czas rozbija się w naczyniu wypełnionym mianowanym roztworem wodorotlenku i odmiareczkuje zasadę w celu oznaczenia stężenia wolnego kwasu; metodą jodometryczną oznacza się jod.

30

Pomiar ciśnienia całkowitego mieszaniny reakcyjnej

Doświadczalne metody badań kinetycznych

Można też śledzić ciśnienie mieszaniny gazowej, np.:



$$p^0 = p_A^0 + p_B^0 + p_C^0 \quad \text{oraz} \quad p = p_A + p_B + p_C \quad \text{addytywność}$$

$$\text{zatem} \quad \Delta p = p - p^0 = (p_A - p_A^0) + (p_B - p_B^0) + (p_C - p_C^0)$$

ze stechiometrii reakcji wynika:

$$p_A - p_A^0 = -(p_B - p_B^0) = -\frac{1}{2}(p_C - p_C^0)$$

a zatem

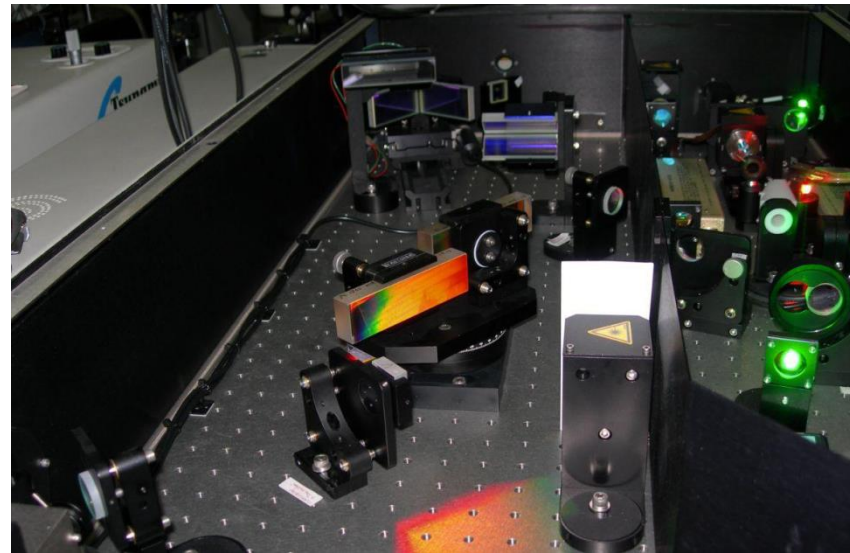
$$p_A = p_A^0 - \frac{1}{2}\Delta p, \quad p_B = p_B^0 + \frac{1}{2}\Delta p, \quad p_C = p_C^0 + \Delta p$$

Ciśnienia cząstkowe reagentów można wyrazić poprzez ich ciśnienia początkowe oraz zmianę ciśnienia całkowitego

Doświadczalne metody badań kinetycznych

Wpływ temperatury na szybkość reakcji

- miareczkowanie (różnymi technikami)
- pomiar ciśnienia całkowitego mieszaniny reakcyjnej
- **spektrofotometria (obserwacja zmian absorpcji światła monochromatycznego)**
- rozpraszanie światła
- konduktometria (zmiany przewodności)
- potencjometria (zmiany pH)
- polarymetria
- chromatografia gazowa
- NMR (MRJ - magnetyczny rezonans jądrowy)
- spektrometria mas



$$A = \log \frac{I_0}{I} \left(= \log \frac{I_0}{I - \Delta I} \right)$$

$$A = \varepsilon c \cdot l$$

Spektrofotometria (obserwacja zmian absorpcji światła monochromatycznego)

Doświadczalne metody badań kinetycznych

Przykład 47: Przebieg reakcji I-go rzędu w roztworze $C + H_2O = B$ badano mierząc okresowo absorbancję A roztworu. Po 20 min od momentu rozpoczęcia reakcji wynosiła ona 0,80; po 40 min wynosiła 0,35; po praktycznie całkowitym przereagowaniu substratów absorbancja spadła do 0,20. Obliczyć stałą szybkości reakcji.

Absorbancja $A = \log \frac{I_0}{I} \left(= \log \frac{I_0}{I - \Delta I} \right)$

Absorbancja jest wielkością addytywną

Prawo Lamberta-Beera: $A = \varepsilon c \cdot l$

ε - molowy współczynnik absorpcji, charakterystyczny dla danej substancji, w danym rozpuszczalniku, $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$

c – stężenie molarne, $M = \text{mol/dm}^3$

l – grubość warstwy absorbującej (naczynia spektrofotometrycznego)

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

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

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

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

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

Zauważmy, że: $A_0 - A_\infty = \varepsilon \cdot [A]_0 \cdot l$

$$A_0 - A_t = \varepsilon \cdot [A]_t \cdot l$$

a zatem:
$$\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{A_0 - A_t}{A_0 - A_\infty}$$

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

$$\ln \frac{A_{20} - A_{40}}{A_{20} - A_\infty} = -k(40 - 20)$$

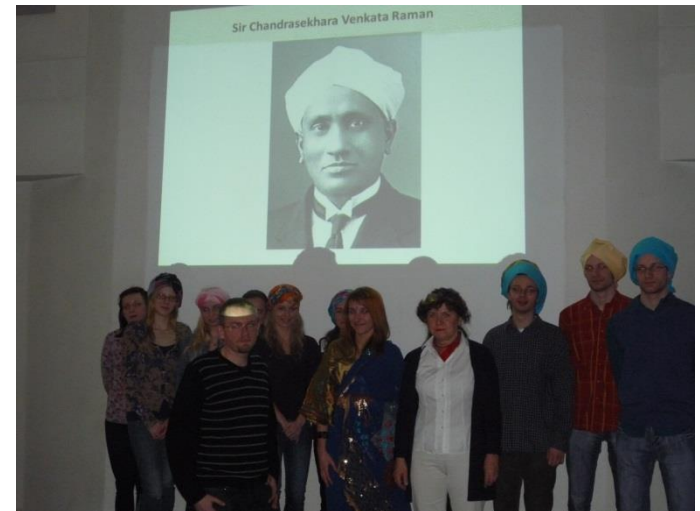
$$\ln \frac{0,8 - 0,35}{0,8 - 0,2} = -k20$$

$$k = 0,0144 \text{ min}^{-1}$$

Doświadczalne metody badań kinetycznych

Wpływ temperatury na szybkość reakcji

- miareczkowanie (różnymi technikami)
- pomiar ciśnienia całkowitego mieszaniny reakcyjnej
- spektrofotometria (obserwacja zmian absorpcji światła monochromatycznego)
- **rozpraszanie światła (spektroskopia Ramana)**
- konduktometria (zmiany przewodności)
- potencjometria (zmiany pH)
- polarymetria
- chromatografia gazowa
- NMR (MRJ - magnetyczny rezonans jądrowy)
- spektrometria mas



Doświadczalne metody badania kinetycznych

Wyznaczanie rzędu reakcji

Metoda podstawienia do wzoru i metoda graficzna

Zakładamy rzędowość reakcji i dane doświadczalne podstawiamy do całkowitego równania kinetycznego o przewidywanym rzędzie lub konstruujemy wykres w układzie współrzędnych odpowiednim dla przewidywanego rzędu reakcji.

Metoda czasów połówkowych

Na podstawie wyników doświadczenia konstruujemy wykres w układzie $c = f(t)$ i wyznaczamy na jego podstawie kolejne czasy połówkowe lub obserwujemy zanik substratu do połowy początkowego stężenia powtarzając doświadczenia dla różnych stężeń początkowych tego reagenta.

Doświadczalne metody badania kinetycznych

Wyznaczanie rzędu reakcji

Przykład 48: Pewna substancja gazowa rozkłada się według równania $AB_3 = 0,5 A_2 + 1,5 B_2$. Zmiany ciśnienia cząstkowego AB_3 podaje tabela.

Czas, h	0	5	15	35
$p(AB_3)$, 10^4 Pa	8,80	4,40	2,20	1,10

Na początku w układzie znajdowała się tylko subst. AB_3 . Korzystając z każdej z trzech podanych metod pokaż, że reakcja jest drugiego rzędu.

(i) Metoda czasów połówkowych

Z tabeli widzimy, że w czasie od 0 do 5 godz. ciśnienie $p(AB_3)$ spadło do połowy, podobnie prze okres następnych 10 godz., jak również przez kolejne 20 godz. Zatem $t'_{1/2} : t''_{1/2} : t'''_{1/2} = 1 : 2 : 4$, a tak jest w reakcji II-rzędu:

$$\frac{1}{k p_{AB_3}} = t_{1/2} \Rightarrow 5 = \frac{1}{k \cdot 8,80 \cdot 10^4} \quad \text{oraz} \quad 10 = \frac{1}{k \cdot 4,40 \cdot 10^4} \quad \text{oraz} \quad 20 = \frac{1}{k \cdot 2,20 \cdot 10^4}$$

$$\text{albo} \quad k = \frac{1}{5h \cdot 8,80 \cdot 10^4 Pa} \left\{ = \frac{1}{10 \cdot 4,40} = \frac{1}{20 \cdot 2,20} \right\} = 2,3 \cdot 10^{-6} h^{-1} Pa^{-1}$$

Doświadczalne metody badania kinetycznych

Wyznaczanie rzędu reakcji

Metoda podstawienia do wzoru

Podejrzewamy, że reakcja jest II-rzędu. Dla takiej reakcji stała szybkości, k obliczamy ze wzoru

$$k = \frac{\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}}{t}$$

Podstawiamy:

$$k = \frac{\left(\frac{1}{4,40} - \frac{1}{8,80}\right) \cdot 10^{-4}}{5} = 2,27 \cdot 10^{-6} \text{ h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$$

$$k = \frac{\left(\frac{1}{2,20} - \frac{1}{4,40}\right) \cdot 10^{-4}}{10} = 2,27 \cdot 10^{-6} \text{ h}^{-1} \text{ Pa}^{-1} \quad \text{itd..}$$

Z każdego obliczenia otrzymujemy zbliżone wartości stałej k , czyli rząd reakcji względem AB_3 jest zgodny z przewidywanym i wynosi 2.

Metoda różniczkowa van't Hoffa (1)

Niech v_1 i v_2 będą chwilowymi szybkościami danej reakcji w różnych jej momentach:

$$(1) \quad (v_1 =) - \left(\frac{dc}{dt} \right)_1 = kc_1^n \quad \text{oraz} \quad (2) \quad (v_2 =) - \left(\frac{dc}{dt} \right)_2 = kc_2^n$$

$$(3) \quad \ln v_1 = \ln k + n \ln c_1 \quad \text{oraz} \quad (4) \quad \ln v_2 = \ln k + n \ln c_2$$

$$(3) - (4): \quad \ln v_1 - \ln v_2 = n \ln c_1 - n \ln c_2$$

$$n = \frac{\ln v_1 - \ln v_2}{\ln c_1 - \ln c_2} \quad \text{albo} \quad n = \frac{\ln \frac{v_1}{v_2}}{\ln \frac{c_1}{c_2}}$$

Metoda różniczkowa van't Hoffa (2)

Niech v_1 i v_2 będą początkowymi szybkościami danej reakcji zmierzonymi przy różnych stężeniach początkowych:

$$(1) \quad (v_1 =) - \left(\frac{dc}{dt} \right)_{c=a_1} = ka_1^n \quad \text{oraz} \quad (2) \quad (v_2 =) - \left(\frac{dc}{dt} \right)_{c=a_2} = ka_2^n$$

$$(3) \quad \ln v_1 = \ln k + n \ln a_1 \quad \text{oraz} \quad (4) \quad \ln v_2 = \ln k + n \ln a_2$$

$$(3) - (4): \quad \ln v_1 - \ln v_2 = n \ln a_1 - n \ln a_2$$

$$n = \frac{\ln v_1 - \ln v_2}{\ln a_1 - \ln a_2} \quad \text{albo} \quad n = \frac{\ln \frac{v_1}{v_2}}{\ln \frac{a_1}{a_2}}$$

Doświadczalne metody badania kinetycznych

Wyznaczanie rzędu reakcji

Wyznaczanie rzędów cząstkowych

Niech równanie reakcji ma postać: $v = kc_A^\alpha c_B^\beta \dots$

Eksperyment 1: wykonujemy pomiary szybkości początkowych dla dwóch różnych stężeń początkowych c_A , a_1 i a_2 (jak w wersji drugiej metody van't Hoffa) przy ustalonych stężeniach początkowych pozostałych reagentów. Mamy wtedy

$$v_1 = k(a_1 - x)^\alpha c_B^\beta \dots \quad \text{oraz} \quad v_2 = k(a_2 - x)^\alpha c_B^\beta \dots \quad \Rightarrow \quad \alpha = \frac{\ln v_1 / v_2}{\ln \frac{a_1 - x}{a_2 - x}}$$

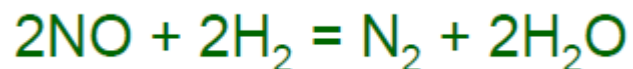
i otrzymujemy rząd reakcji względem substratu A równy α

Eksperyment 2: wykonujemy pomiary szybkości początkowych dla dwóch różnych stężeń początkowych c_B , b_1 i b_2 przy ustalonych stężeniach początkowych pozostałych reagentów. Mamy wtedy

$$v_1 = k(b_1 - x)^\beta c_A^\alpha \dots \quad \text{oraz} \quad v_2 = k(b_2 - x)^\beta c_A^\alpha \dots \quad \Rightarrow \quad \beta = \frac{\ln v_1 / v_2}{\ln \frac{b_1 - x}{b_2 - x}}$$

i otrzymujemy rząd reakcji względem substratu B równy β

Przykład : Zachodzącą w fazie gazowej reakcję $2\text{NO} + 2\text{H}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ badano mierząc początkową szybkość zmniejszania się ciśnienia mieszaniny gazów. Określ rząd tej reakcji, korzystając z danych w tabelce.



Lp.	Ciśn. początkowe, atm		Początkowa szybkość zmniejszania się ciśnienia, atm/min
	NO	H ₂	
1	0,5	0,2	0,0048
2	0,5	0,1	0,0024
3	0,25	0,2	0,0012

$$v = kc_A^\alpha c_B^\beta \dots$$

Doświadczalne metody badania kinetycznych

Wyznaczanie rzędu reakcji

Wyznaczanie rzędów cząstkowych – metoda izolacyjna Ostwalda

$$v = kc_A^\alpha c_B^\beta \dots$$

Niech stężenia wszystkich reagentów będą w znacznym nadmiarze (przynajmniej 50-krotnym) w stosunku do stężenia A, c_A . Wtedy zmiany ich stężeń w czasie reakcji można zaniedbać, czyli $c_{i \neq A} \cong const$. Stąd równanie kinetyczne sprowadza się do postaci

$$v = k' c_A^\alpha \quad \text{gdzie} \quad k' = kc_B^\beta \dots$$

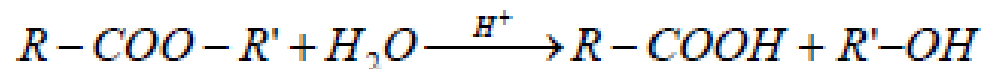
Stałą k' nazywamy stałą szybkości rzędu pseudo- α , o reakcji mówimy, że jest rzędu pseudo- α . Rząd ten można wyznaczyć jedną ze standardowych metod, np. metodą graficzną.

Doświadczalne metody badania kinetycznych

Wyznaczanie rzędu reakcji

Wyznaczanie rzędów cząstkowych – metoda izolacyjna Ostwalda

Przykład 50: Reakcja hydrolizy estru jest reakcją drugiego rzędu katalizowaną przez jony H^+ :



Reakcja ta prowadzona w rozcieńczonym roztworze wodnym, czyli przy nadmiarze wody, staje się reakcją pseudo-pierwszego rzędu.

$$v = k[ester][H_2O]$$

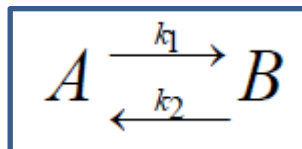
gdzie $[H_2O] > [ester]$ to $v = k'[ester]$ gdzie $k' = k[H_2O]$

Reakcje złożone

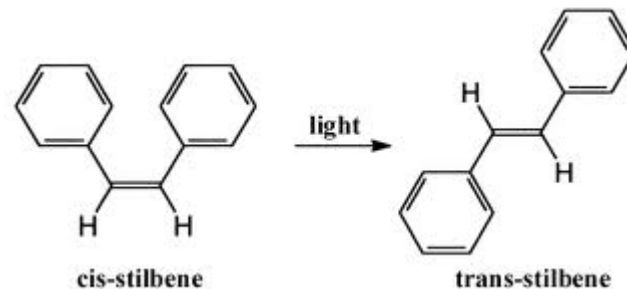
Reakcje złożone

Reakcje odwracalne kinetycznie

Rozpatrzmy najprostszy przypadek, czyli obie reakcje, prosta i odwrotna są rzędu pierwszego



Przykładami tego typu reakcji są przegrupowania wewnątrzcząsteczkowe, np.: cis-stilben trans-stilben;



Jeżeli na początku mamy tylko substancję A, której stężenie wynosi a , to po czasie t jej stężenie zmaleje do $(a-x)$, a stężenie powstałej substancji B wyniesie x . Możemy napisać równanie na szybkość powstawania B:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2x$$

Po osiągnięciu stanu równowagi $x = x_r$, czyli

$$\frac{dx}{dt} = 0 \quad \text{czyli} \quad k_1(a-x_r) = k_2x_r$$

Reakcje złożone

Reakcje odwracalne kinetycznie

Z ostatniego równania możemy obliczyć k_2

$$k_2 = k_1 \frac{(a - x_r)}{x_r} \quad \text{albo} \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_r}{(a - x_r)} \quad \text{czyli} \quad \frac{k_1}{k_2} = K_c$$

I po wstawieniu do równania na szybkość powstawania B otrzymamy:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_1 \frac{(a - x_r)}{x_r} x$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{ka}{x_r} (x_r - x)$$

A po scałkowaniu od 0 do t oraz od 0 do x otrzymujemy

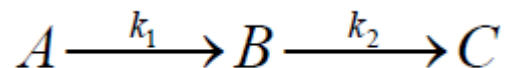
$$\ln \frac{x_r}{(a - x_r)} = (k_1 + k_2)t$$

Można wyznaczyć k_1 i k_2

Reakcje złożone

Reakcje następcze

Rozpatrzmy najprostszyp przypadk, czyli dwie reakcje rzędu pierwszego przebiegające według schematu:



gdzie B jest produktem przejściowym. Niech na początku będzie tylko A o stężeniu a:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \quad \Rightarrow \quad c_A = a e^{-k_1 t}$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B \quad \text{oraz} \quad \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B$$

$$\frac{dc_B}{dt} + k_2 c_B = k_1 a e^{-k_1 t}$$

Reakcje złożone

Reakcje następcze

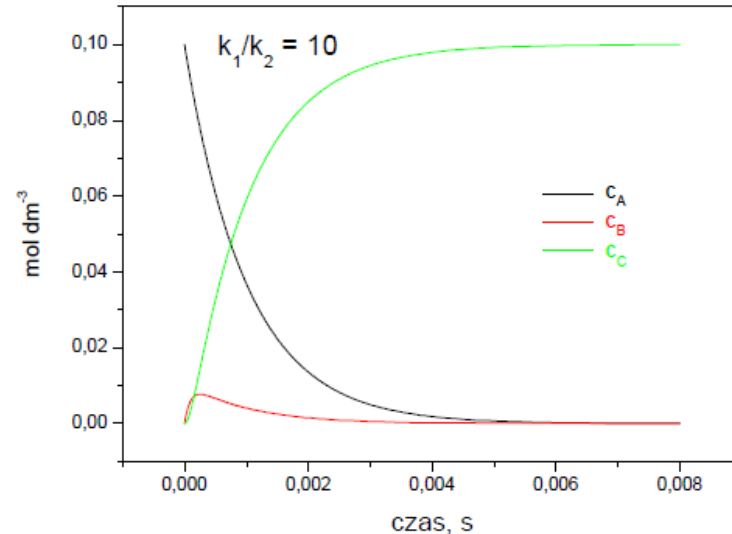
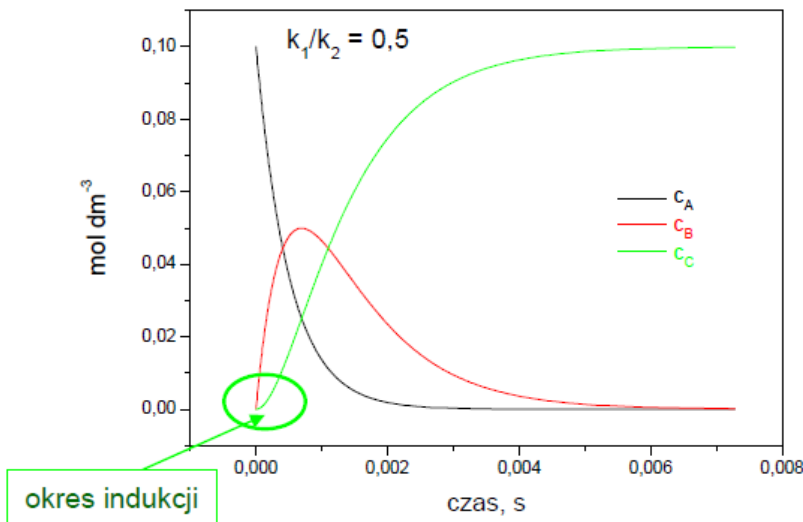
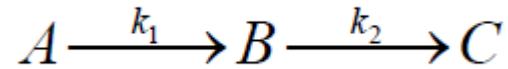
Po scałkowaniu z zastosowaniem tzw. czynnika całkującego otrzymujemy:

$$c_B = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$c_C = a - c_A + c_B$$

Reakcje złożone

Reakcje następcze

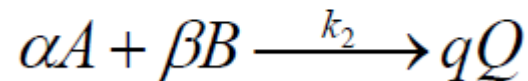
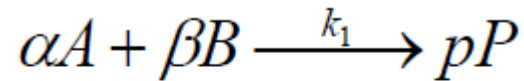


Rysunki pokazują przebieg zmian stężenia reagentów dla dwóch różnych stosunków k_1/k_2

Reakcje złożone

Reakcje równoległe

Rozpatrzmy najprostszy przypadek, gdy obie reakcje są tego samego rzędu:



Równania kinetyczne możemy zapisać jako

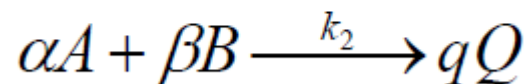
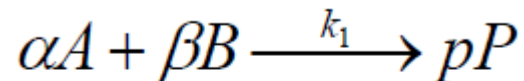
$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = k_1 [A]^\alpha [B]^\beta + k_2 [A]^\alpha [B]^\beta = (k_1 + k_2) [A]^\alpha [B]^\beta$$

czyli $\nu = k' [A]^\alpha [B]^\beta$ gdzie $k' = k_1 + k_2$!!!

Substraty znikają według kinetyki rzędu $(\alpha + \beta)$ ze stałą szybkości, k' równą sumie stałych szybkości reakcji równoległych, $k_1 + k_2$

Reakcje złożone

Reakcje równoległe



Równania kinetyczne możemy zapisać jako

$$\frac{1}{p} \frac{d[P]}{dt} = k_1 [A]^\alpha [B]^\beta$$

$$\frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt} = k_2 [A]^\alpha [B]^\beta$$

szybkości tworzenia produktów, P i Q

po podzieleniu stronami otrzymujemy:

$$\frac{d[P]}{d[Q]} = \frac{p}{q} \frac{k_1}{k_2}$$

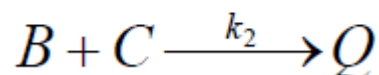
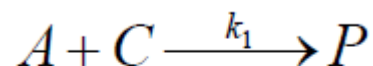
i następnie po scałkowaniu ($[P]_0 = 0$ i $[Q]_0 = 0$): $\frac{[P]}{[Q]} = \frac{p}{q} \frac{k_1}{k_2}$

Stosunek stężeń produktów nie zależy ani od początkowego stężenia substratów, ani od rzędu reakcji

Reakcje złożone

Reakcje konkurujące

Reakcje konkurujące obserwujemy, gdy dwa reagenty reagują z trzecim:



Niech obie reakcje będą tego samego rzędu.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A][C]$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_2 [B][C]$$

po podzieleniu stronami:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{d[A]}{[A]} \cdot \frac{[B]}{d[B]} = \frac{d \ln[A]}{d \ln[B]}$$

i scałkowaniu:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\ln \frac{[A]}{[A]_0}}{\ln \frac{[B]}{[B]_0}}$$

Znając stężenia A i B w dowolnym czasie oraz ich początkowe stężenia można wyznaczyć k_1 / k_2

Reakcje złożone

Reakcje konkurujące

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1 [A][C]$$

$$\frac{d[Q]}{dt} = k_2 [B][C]$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{d[P]}{d[Q]} \cdot \frac{[B]}{[A]}$$

Równanie to łatwo scałkować, jeżeli [A] i [B] są stałe. Warunek ten można spełnić jeżeli [A] >> [C] oraz [B] >> [C], wtedy:

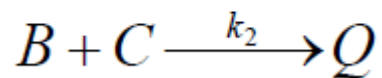
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[P]}{[Q]} \cdot \frac{[B]_0}{[A]_0}$$

Ostatnie spostrzeżenia stanowią podstawę metody wyznaczania stałej szybkości reakcji zwanej **metodą reakcji konkurujących**.

Reakcje złożone

Reakcje konkurujące

Przykład : Jaki będzie stosunek stężeń produktów w reakcji równoległej zachodzącej według poniższego mechanizmu.



a) $[A]_0 = 0,1 \text{ M}$; $[B]_0 = 0,1 \text{ M}$; $[C]_0 = 0.0001 \text{ M}$; $k_1 = 10 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; $k_2 = 100 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

b) $[A]_0 = 0,1 \text{ M}$; $[B]_0 = 0,01 \text{ M}$; $[C]_0 = 0.0001 \text{ M}$; $k_1 = 10 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; $k_2 = 100 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

$$\frac{[P]}{[Q]} = \frac{k_1[A]_0}{k_2[B]_0}$$

$$a) \quad \frac{[P]}{[Q]} = \frac{10 \cdot 0,1}{100 \cdot 0,1} = 0,1$$

$$b) \quad \frac{[P]}{[Q]} = \frac{10 \cdot 0,1}{100 \cdot 0,01} = 1$$

Wpływ temperatury na szybkość reakcji elementarnych

Zauważono, że szybkość prawie wszystkich reakcji rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Svante Arrhenius opisał tę obserwację prostym wzorem empirycznym:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

W równaniu tym, zwanym **równaniem Arrheniusa** występują dwa parametry:

A - **czynnik przedwykładniczy** (jednostka taka sama jak jednostka stałej szybkości reakcji k),

E_a - **energia aktywacji** (jej jednostką jest J/mol)

Parametry A i E_a nazywane są **parametrami Arrheniusa**

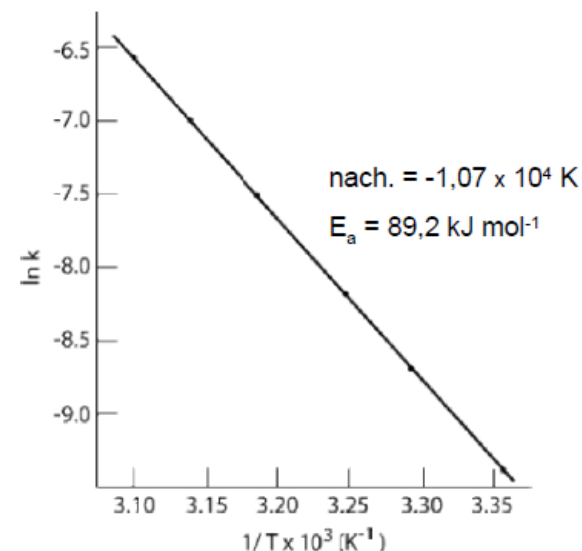
Równanie Arrheniusa

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Równanie Arrheniusa można też zapisać w postaci:

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

Energię aktywacji można wyznaczyć na podstawie równania Arrheniusa, jeżeli znamy stałą szybkości dla co najmniej dwóch temperatur



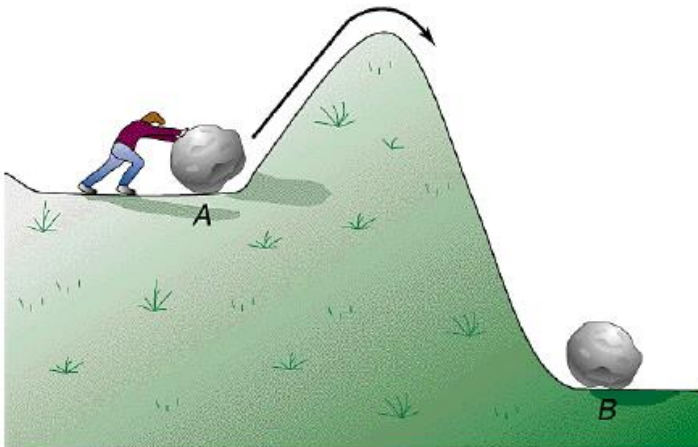
Energia aktywacji jest zawsze dodatnia, nie zależy od temperatury i jest charakterystycznym parametrem danej reakcji zachodzącej w danej fazie. Im większa wartość energii aktywacji tym silniejsza zależność szybkości reakcji od temperatury

Przykład : Stała szybkości reakcji $H_2 + I_2 = 2HI$ w temp. 673 K wynosi $0,0234 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, a w temp. 773 K ma wartość $0,750 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Wyznaczyć energię aktywacji tej reakcji.

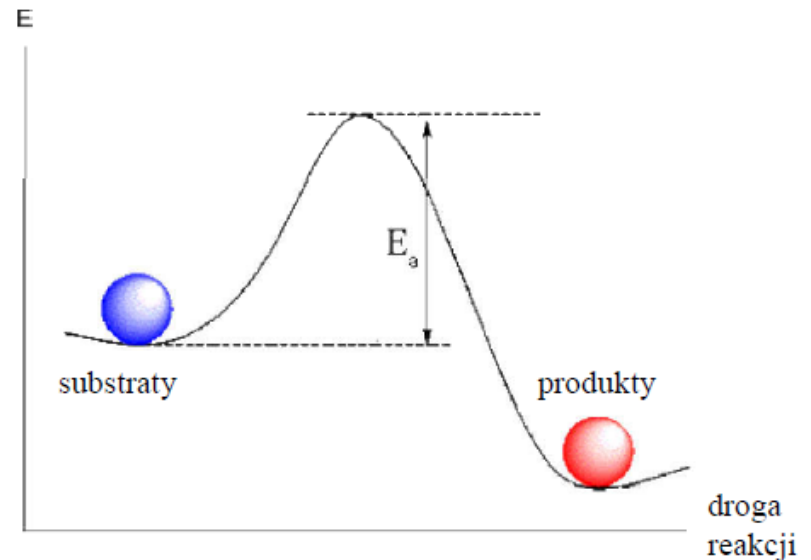
$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{0,0234}{0,750} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{773} - \frac{1}{673} \right) \Rightarrow E_a = 149 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Równanie Arrheniusa



Dla reakcji elementarnych energia aktywacji to minimalna porcja energii, jak muszą pozyskać substraty, aby mogły przereagować, albowiem przejście od substratów do produktów wymaga pokonania bariery energetycznej.



Teorie kinetyki chemicznej

- **Teoria zderzeń aktywnych**

Opracowana została dla reakcji dwucząsteczkowych w gazach:



Założenia:

- Cząsteczki są sztywnymi kulami, które nie oddziałują ze sobą dopóki nie wejdą w bezpośredni kontakt
- Reakcja zachodzi w momencie zderzenia 2 cząsteczek
- Zderzenie jest skuteczne, gdy suma energii zderzających się cząsteczek przekracza pewną energię progową, konieczną do zerwania pewnych wiązań w substratach i przegrupowania atomów koniecznego do powstania produktów

Teorie kinetyki chemicznej

Teoria zderzeń aktywnych

Założenia teorii pozwalają skorzystać ze wzoru na liczbę zderzeń podwójnych, z_{AB} , cząsteczek A i B wynikającego z teorii kinetyczno-molekularnej gazów:

$$z_{AB} = N_A N_B \sigma_{AB} \left(\frac{8kT}{\pi \mu_{AB}} \right)^{1/2} [s^{-1} m^{-3}]$$

gdzie $\sigma_{AB} = \frac{\pi}{4} (d_A + d_B)^2$ oraz $\frac{1}{\mu_{AB}} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$

σ_{AB} - przekrój czynny na zderzenia

μ_{AB} - masa zredukowana

N_A, N_B – liczba cząstek gazu w 1 m^3

Teorie kinetyki chemicznej

Teoria zderzeń aktywnych

Poniewa liczy się tylko zderzenia skuteczne, trzeba jeszcze policzyć ułamek zderzeń, w których suma energii jest nie mniejsza niż wartość progowa, ε . Ułamek ten dany jest rozkładem Maxwella-Boltzmanna:

$$e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \equiv \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

Możemy teraz napisać wzór na szybkość reakcji wyrażoną liczbą cząsteczek jednego z substratów reagujących w jednostce czasu i jednostce objętości, która to szybkość jest równa liczbie zderzeń skutecznych:

$$-\frac{dN_A}{dt} = z_{AB} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) = N_A N_B \sigma_{AB} \left(\frac{8kT}{\pi\mu_{AB}}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

gdzie $E = \varepsilon \cdot N_0$

liczba Avogadra
chemia fizyczna nanotechnologia

Teorie kinetyki chemicznej

Teoria zderzeń aktywnych

Ponieważ $N_i = c_i N_0 10^{-3}$ możemy przejść do stężeń molarnych

$$-\frac{dc_A}{dt} = \underbrace{10^{-3} N_0 \sigma_{AB} \left(\frac{8kT}{\pi \mu_{AB}} \right)^{1/2}}_A \underbrace{\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}_k c_A c_B$$
$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

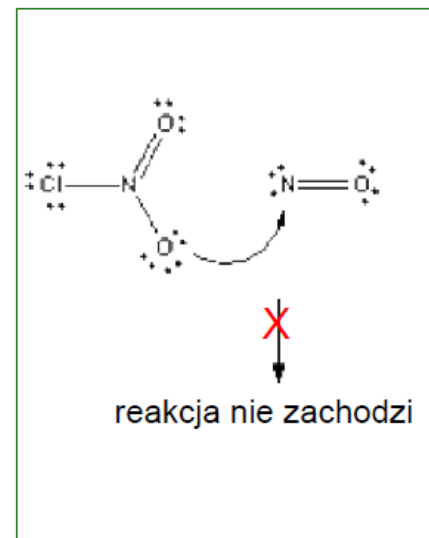
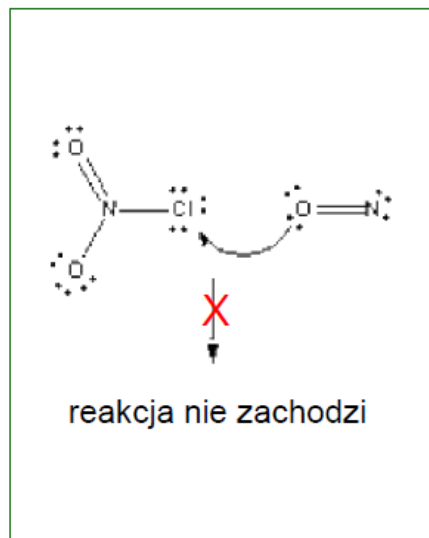
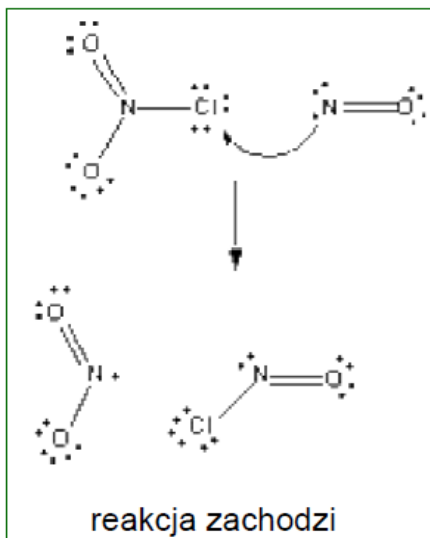
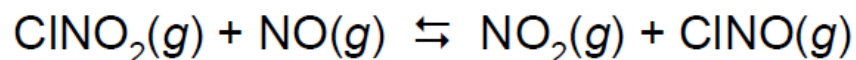
W ten sposób teoria zderzeń aktywnych prowadzi do zgodnego z doświadczeniem wniosku, że szybkość elementarnej reakcji dwucząsteczkowej jest proporcjonalna do stężeń substratów. Uzasadnia także eksperymentalny wzór Arrheniusa

Teorie kinetyki chemicznej

Teoria zderzeń aktywnych

Dla wielu reakcji, w tym równie dwucząsteczkowych, wartość współczynnika przedeksponencjalnego, A, obliczona na podstawie teorii zderzeń różni się od wartości znalezionej doświadczalnie nawet o kilka rzędów wielkości. Nie jest to zatem teoria w pełni satysfakcjonująca.

Przykład 53:

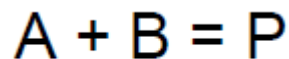


Teorie kinetyki chemicznej

Teoria stanu przejściowego

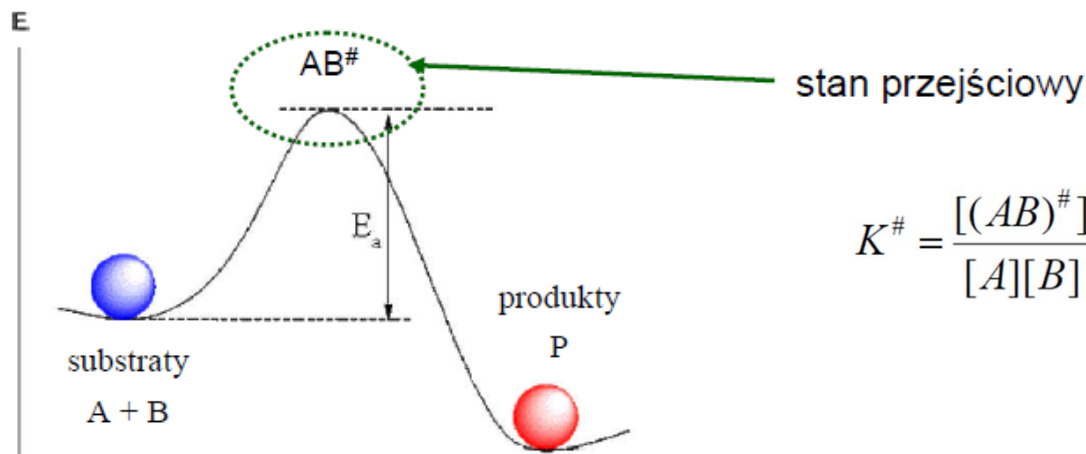
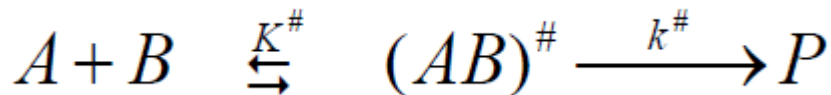
Teoria stanu przejściowego

Rozpatrzmy dwucząsteczkową reakcję elementarną:



Założenia:

- Można wyróżnić optymalną energetycznie drogę reakcji prowadzącą po powierzchni energii układu reagującego od substratów przez **stan przejściowy** do produktów (rysunek)



$$K^\# = \frac{[(AB)^\#]}{[A][B]} \quad \text{czyli} \quad [(AB)^\#] = K^\#[A][B]$$

Teorie kinetyki chemicznej

Teoria stanu przejściowego

Założenia cd.:

- Szybkość przekształcania stanu przejściowego w produkty jest na tyle mała, że ustala się równowaga cieplna i chemiczna między substratami a stanem przejściowym. Stałą tej równowagi możemy wyrazić wzorem:

$$K^{\#} = \frac{[(AB)^{\#}]}{[A][B]} \quad \text{czyli} \quad [(AB)^{\#}] = K^{\#}[A][B]$$

- Szybkość reakcji (jako całości) równa się szybkości z jaką układ przechodzi przez stan przejściowy na drodze od substratów do produktów, przy czym transformacja stan przejściowy - produkty jest nieodwracalna

Szybkość reakcji wynosi zatem

$$v = k^{\#}[(AB)^{\#}]$$

Teorie kinetyki chemicznej

Teoria stanu przejściowego

Szybkość reakcji wynosi zatem

$$v = k^\#[(AB)^\#]$$

a stała $k^\#$ wyraża się
wzorem wynikającym z
mechaniki kwantowej:

$$k^\# = \frac{k_B T}{h}$$

k_B – stała Boltzmannna
 h – stała Plancka

a zatem

$$v = \underbrace{\frac{k_B T}{h}}_{k_0} K^\# [A][B]$$

i dalej $v = k_0 [A][B]$

Otrzymaliśmy więc zależność
zgodną z kinetyką formalną

Teorie kinetyki chemicznej

Teoria stanu przejściowego

Stała równowagi związana jest z entalpią swobodną:

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T \Delta S^\#$$

Otrzymujemy zatem następujący wzór na stałą szybkości:

$$k_0 = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\# / R} e^{-\Delta H^\# / RT}$$

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$\Delta S^\#$ - entropia aktywacji; $\Delta H^\#$ - entalpia aktywacji

Porównując ten wzór ze wzorem Arrheniusa otrzymujemy:

$$E_a = \Delta H^\# + RT$$

$$k^\# = \frac{k_B T}{h}$$

k_B - stała Boltzmannna
 h - stała Plancka

a zatem

$$v = \underbrace{\frac{k_B T}{h}}_{k_0} K^\# [A][B]$$

i dalej $v = k_0 [A][B]$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

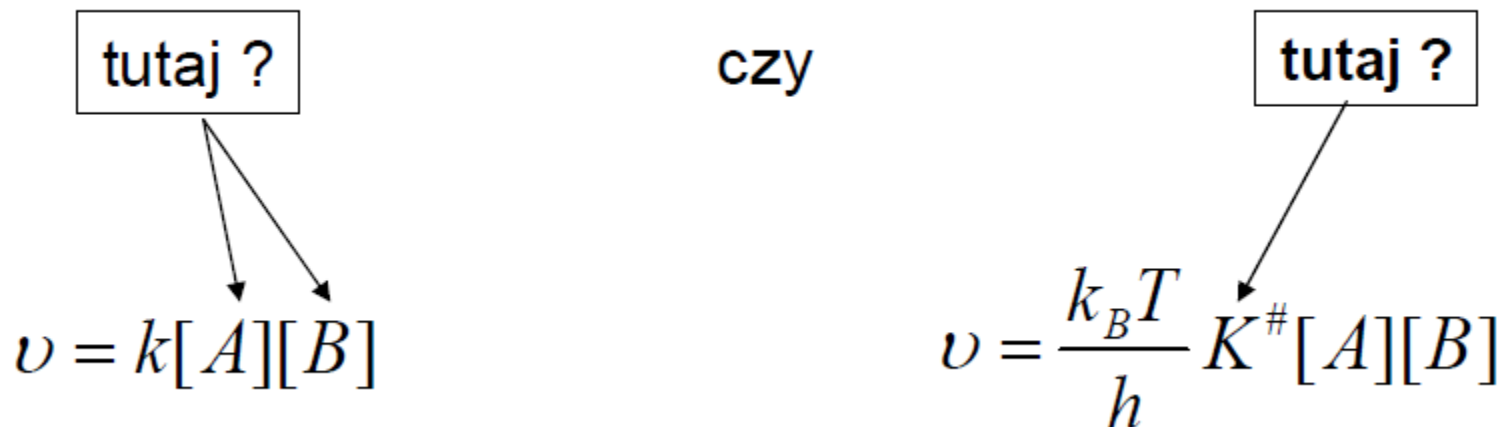
gdzie:

ΔG° - standardowa entalpia swobodna reakcji
R - uniwersalna [stała gazowa](#)
T - [temperatura w kelwinach](#)

Teorie kinetyki chemicznej

Pierwotny efekt solny, równanie Brönsteda-Bjerruma

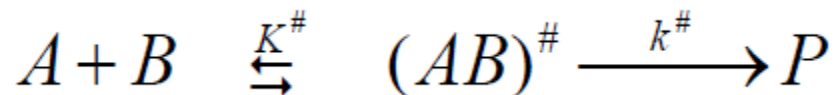
Gdzie wprowadzić aktywności zamiast stężeń ?



Przekonywującą weryfikacją teorii kompleksu przejściowego jest wynikające z niej **równanie Brönsteda-Bjerruma**, które opisuje wpływ siły jonowej roztworu na szybkość reakcji chemicznej, czyli tzw. **pierwotny efekt solny**

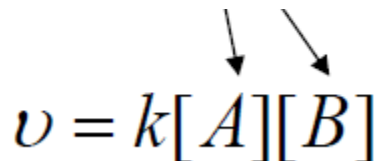
Teorie kinetyki chemicznej

Pierwotny efekt solny, równanie Brönsteda-Bjerruma



Rozważana reakcja sumaryczna: $A + B \xrightarrow{k} P$, przebiega zgodnie z kinetyką II rzędu, której szybkość można wyrazić za pomocą zwykłego równania kinetycznego jako:

$$v = kc_Ac_B \quad (4)$$



Bjerrum przyjął, że kompleks aktywny i reagujące jony znajdują się w stanie równowagi, a więc o szybkości reakcji decyduje szybkość rozpadu kompleksu aktywnego.

W związku z tym szybkość reakcji jest proporcjonalna do stężenia równowagowego kompleksu.

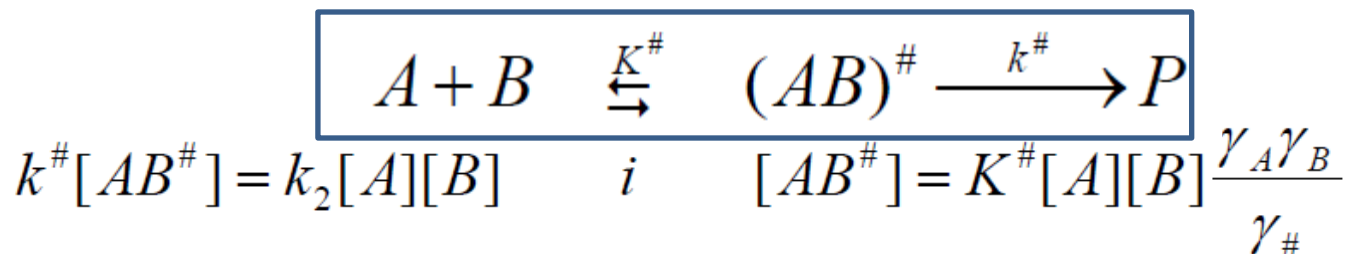
$$v = k^\#[(AB)^\#]$$

$$v = \frac{k_B T}{h} K^\# [A][B]$$

Przekonywującą weryfikacją teorii kompleksu przejściowego jest wynikające z niej **równanie Brönsteda-Bjerruma**, które opisuje wpływ siły jonowej roztworu na szybkość reakcji chemicznej, czyli tzw. **pierwotny efekt solny**

Teorie kinetyki chemicznej

Pierwotny efekt solny, równanie Brönsteda-Bjerruma



$$k^\# K^\# [A][B] \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_\#} = k_2 [A][B]$$

$$k^\# K^\# \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_\#} = k_2 \quad \text{oznaczymy} \quad k_2^0 = k^\# K^\#$$

stała szybkości w stanie, w którym współczynniki aktywności są równe jedności, czyli w roztworze nieskończenie rozcieńczonym

Teorie kinetyki chemicznej

Pierwotny efekt solny, równanie Brönsteda-Bjerruma

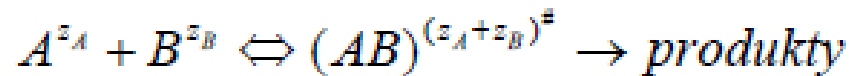
$$k^{\#} K^{\#} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\#}} = k_2 \quad \text{oznaczmy} \quad k_2^0 = k^{\#} K^{\#}$$

$$k_2 = k_2^0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\#}} \quad \text{lub} \quad \log k_2 = \log k_2^0 + \log \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\#}}$$

Teorie kinetyki chemicznej

Pierwotny efekt solny, równanie Brönsteda-Bjerruma

Rozważmy reakcję jonową



Z prawa granicznego Debye'a-Hückela mamy:

$$\log \gamma_+ = -Az_A^2\sqrt{I}, \quad \log \gamma_- = -Az_B^2\sqrt{I} \quad \text{oraz} \quad \log \gamma_{\#} = -A(z_A + z_B)^2\sqrt{I}$$

$$\text{gdzie} \quad I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

siła jonowa roztworu.

m_i stężenie jonu (molowe [mol/dm³] lub molalne [mol/kg]), z_i ładunek

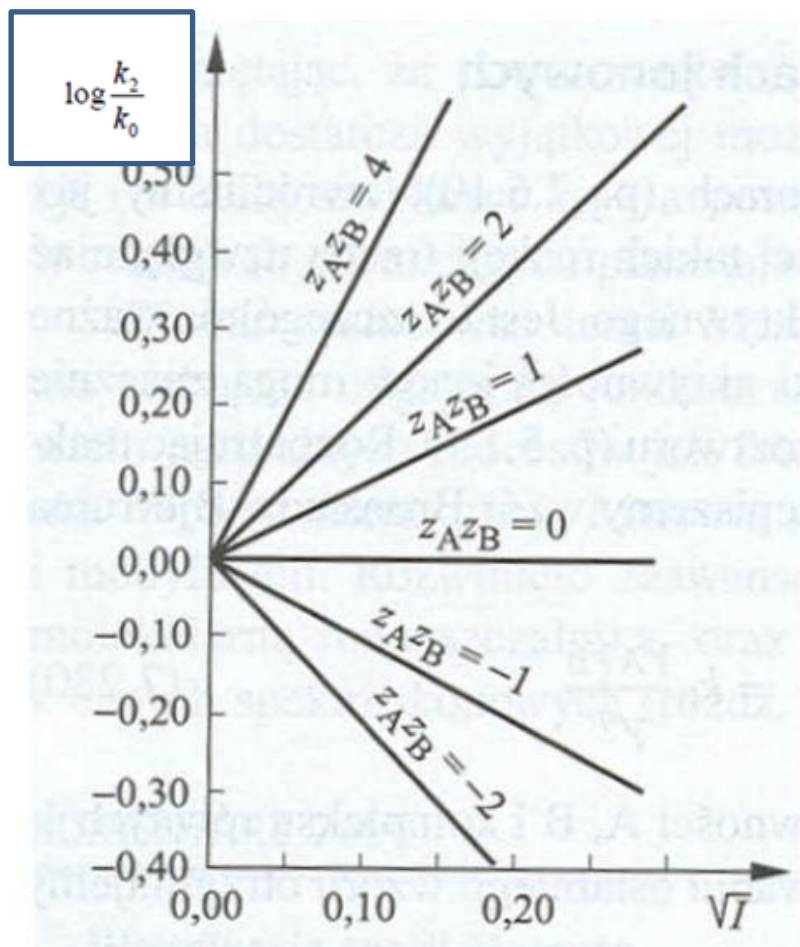
jonu, n - całkowita liczba rodzajów jonów w roztworze.

Podstawiając to do wzoru na k_2 otrzymujemy wzór Brönsteda-Bjerruma:

$$\log \frac{k_2}{k_0} = -A[z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2]\sqrt{I} = 2Az_A z_B \sqrt{I}$$

Teorie kinetyki chemicznej

Pierwotny efekt solny, równanie Brönsteda-Bjerruma



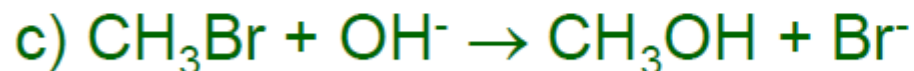
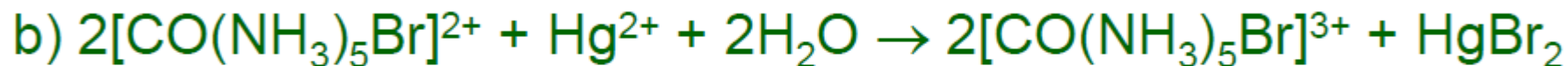
$$\log \frac{k_2}{k_0} = 2AZ_A z_B \sqrt{I}$$

Na podstawie takich wykresów wyznacza się stałą A z równania Debye'a-Hückela

Teorie kinetyki chemicznej

Pierwotny efekt solny, równanie Brönsteda-Bjerruma

Przykład : Jaki będzie efekt wzrostu siły jonowej na szybkość następujących reakcji:



Odp.	a) spowolnienie
	b) przyspieszenie
	c) brak wpływu

siła jonowa: $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$

$$\log \frac{k_2}{k_0} = 2AZ_A Z_B \sqrt{I}$$

Kataliza

Katalizator- substancja, która wprowadzona do układu reagującego w stężeniu znacznie mniejszym od stężeń reagentów zwiększa szybkość reakcji (przyśpiesza osiągnięcie stanu równowagi) ale nie zmienia stałej równowagi reakcji odwracalnej oraz sam nie ulega przemianom w pełnym przebiegu reakcji.

Selektywne działanie katalizatora- jeśli reakcja między substratami prowadzi do różnych produktów (reakcje równoległe) to dany katalizator z reguły przyśpiesza tylko jedną z nich

Kataliza

- Reakcje katalizowane przebiegają zwykle przez stadia pośrednie, w których tworzone są **związki przejściowe** pomiędzy substratem (substratami) a katalizatorem
- Działanie katalityczne może polegać na stworzeniu środowiska, w którym stabilizowany jest kompleks aktywny –**obniżenie energii aktywacji** – lub, w którym substraty są utrzymywane w konformacji optymalnej z punktu widzenia przebiegu reakcji – **zwiększenie czynnika przedwykładniczego**

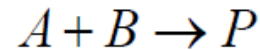
KATALIZA

- Kataliza **homogeniczna** - katalizatory znajdują się w tej samej fazie co substraty – (np. enzymy)
- Kataliza **heterogeniczna** – katalizatory znajdują się w innej fazie niż reagenty (sorpcja fizyczna lub chemisorpcja)

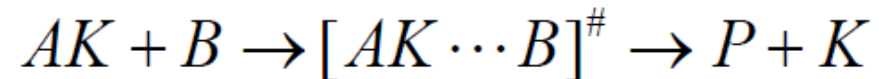
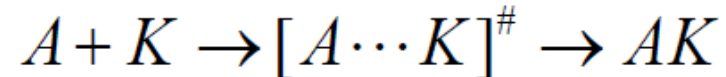
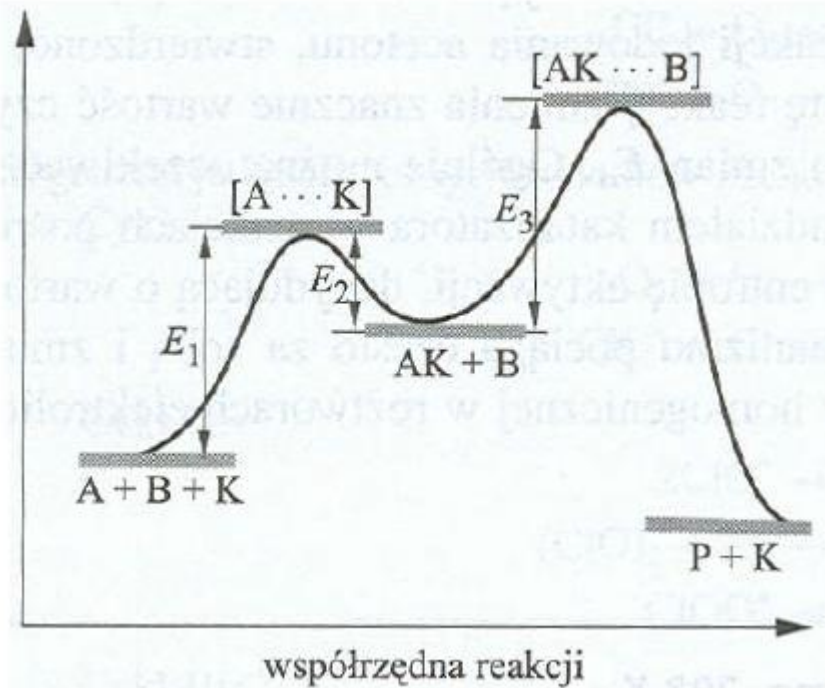
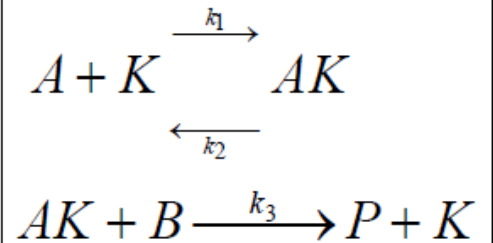
Kataliza homogeniczna

Rozważmy następujący przykład

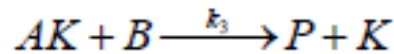
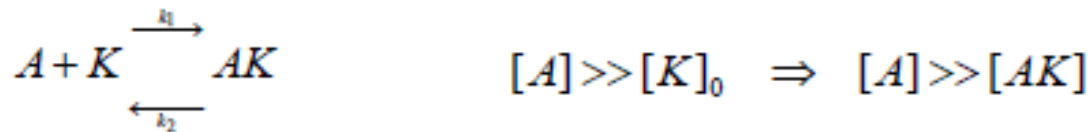
bez katalizatora



z katalizatorem K



Kataliza homogeniczna



przyjmijmy **założenie stanu stacjonarnego**, tzn. że:

$$\frac{d[AK]}{dt} = k_1[A][K] - k_2[AK] - k_3[AK][B] = 0$$

ponieważ $[K]_0 = [K] + [AK]$ to $[K] = [K]_0 - [AK]$

otrzymujemy $k_1[A]([K]_0 - [AK]) - k_2[AK] - k_3[AK][B] = 0$

skąd $[AK] = \frac{k_1[A][K]_0}{k_1[A] + k_2 + k_3[B]}$

Szybkość reakcji katalitycznej jest wprost proporcjonalna do stężenia katalizatora

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[AK][B] = \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_1 [A] + k_2 + k_3 [B]} [K]_0$$

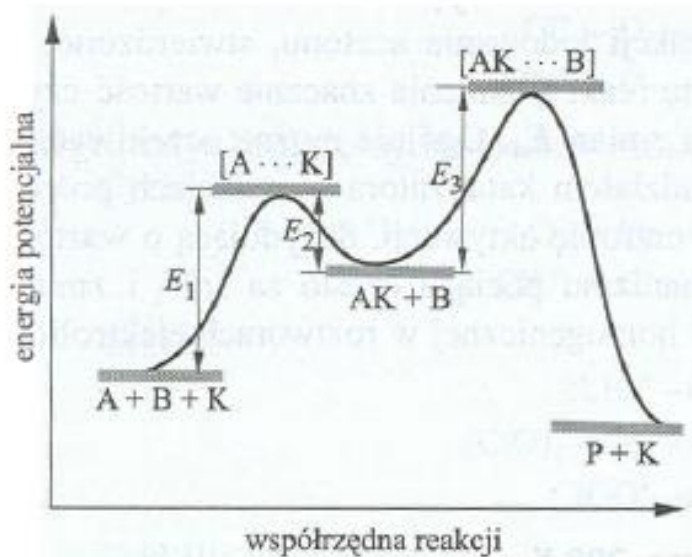
Kataliza homogeniczna

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[AK][B] = \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_1[A] + k_2 + k_3[B]} [K]_0$$

Jeżeli reakcja $AK + B \rightarrow P + K$ jest najwolniejszym z etapów reakcji katalitycznej, czyli $k_3[B] \ll k_1[A] + k_2$ oraz $k_1[A] \ll k_2$, to

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A][B][K]_0 \quad \text{albo} \quad \frac{d[P]}{dt} = k' [A][B]$$

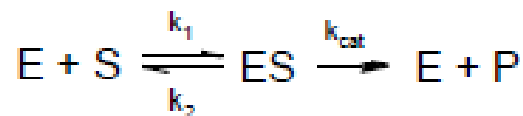
$$\text{gdzie} \quad k' = \frac{k_1 k_3}{k_2} [K]_0$$



$$E_a = E_1 - E_2 + E_3$$

Kataliza enzymatyczna

Model Michaelisa-Menten



E – enzym, S – substrat, ES – kompleks enzymu z substratem

v (szybkość powstawania produktu): $d[P]/dt = k_{cat} [ES]$

szybkość tworzenia ES: $d[ES]/dt = k_1 [E][S]$

szybkość rozpadu ES: $-d[ES]/dt = (k_{cat} + k_2)[ES]$

Stan stacjonarny:

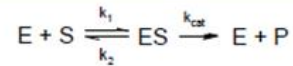
szybkość tworzenia się produktu pośredniego = szybkość jego rozkładu

Kataliza enzymatyczna

Model Michaelisa-Menten

Stan stacjonarny:

szybkość tworzenia się produktu pośredniego = szybkość jego rozkładu



E – enzym, S – substrat, ES – kompleks enzymu z substratem

v (szybkość powstawania produktu): $d[P]/dt = k_{cat} [ES]$

szybkość tworzenia ES: $d[ES]/dt = k_1 [E][S]$

szybkość rozpadu ES: $-d[ES]/dt = (k_{cat} + k_2)[ES]$

Wtedy:

$$k_1[E][S] = (k_{cat} + k_2)[ES]$$

$$[ES] = \frac{[E][S]}{\frac{(k_2 + k_{cat})}{k_1}}$$

$$K_M = \frac{k_2 + k_{CAT}}{k_1}$$

Stała Michaelisa

Czyli:

$$[ES] = \frac{[E][S]}{K_M}$$

Kataliza enzymatyczna

Model Michaelisa-Menten

Początkowe stężenie enzymu wynosi $[E]_0$. W danym momencie reakcji część enzymu występuje w postaci niezwiązanej z substratem, E, część w postaci kompleksu ES.

Czyli $[E]_0 = [E] + [ES] \Rightarrow [ES] = ([E]_0 - [E])$

$$[ES] = \frac{[E][S]}{K_M}$$

a ponieważ $[E] = \frac{[ES]K_M}{[S]}$ to $[ES] = [E]_0 - \frac{[ES]K_M}{[S]}$

i dalej $[ES] = \frac{[E]_0}{1 + \frac{K_M}{[S]}} = \frac{[S]}{[S] + K_M} [E]_0$

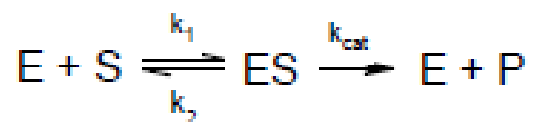
v (szybkość powstawania produktu) $\equiv d[P]/dt = k_{cat} [ES]$

a zatem

$$v = k_{cat} [E]_0 \frac{[S]}{[S] + K_M}$$

Kataliza enzymatyczna

Model Michaelisa-Menten



$$v = k_{cat}[E_0] \frac{[S]}{[S] + K_M}$$

$$d[P]/dt = k_{cat} [ES]$$

szybkość jest maksymalna, gdy [ES] ma wartość maksymalną, czyli wtedy gdy cała ilość enzymu tworzy kompleks z substratem, tzn.:

$$[ES]_{\max} = [E]_0$$

a zatem

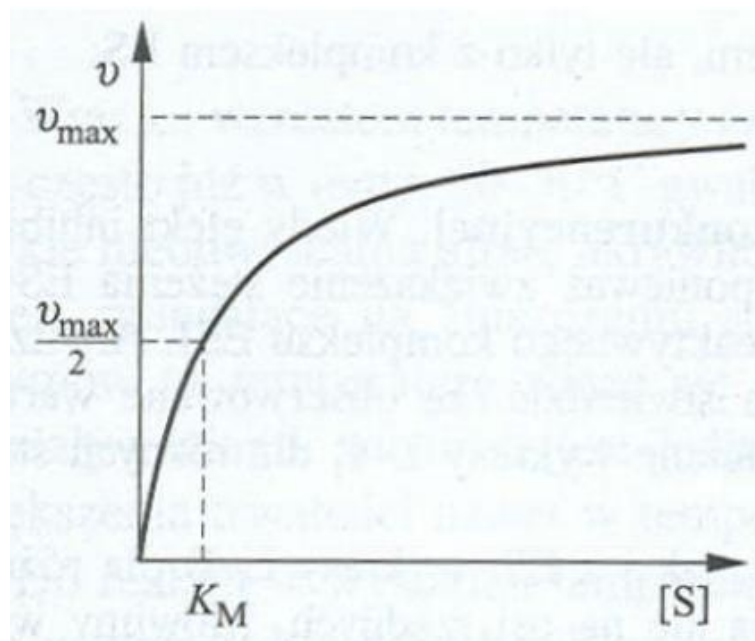
$$v = v_{\max} \frac{[S]}{[S] + K_M} \quad \text{równanie Michaelisa-Menten}$$

Kataliza enzymatyczna

Model Michaelisa-Menten

$$v = v_{\max} \frac{[S]}{[S] + K_M}$$

$$[S] = K_M \quad \text{to} \quad v = \frac{1}{2} v_{\max}$$



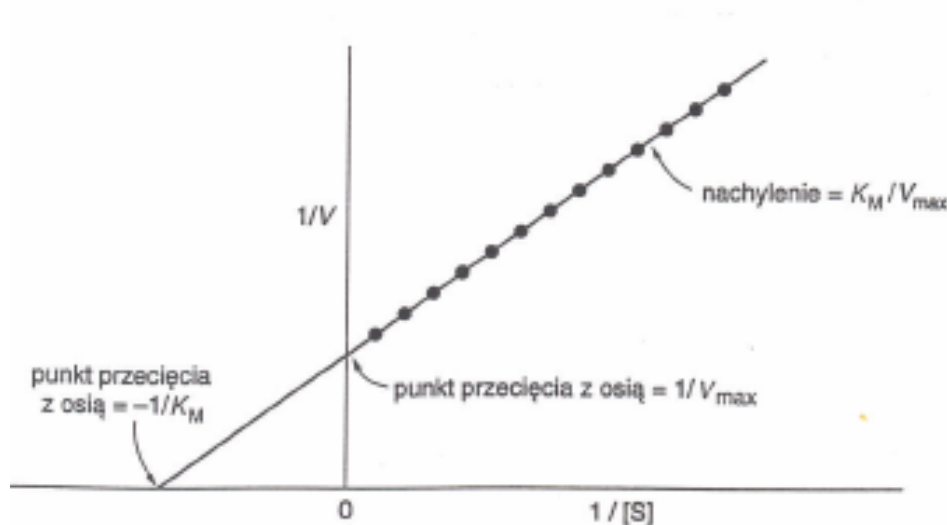
Kataliza enzymatyczna

Model Michaelisa-Menten

Odwrotność równania Michaelisa-Menten ma postać:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[S]}$$

dogodną do interpretacji graficznej



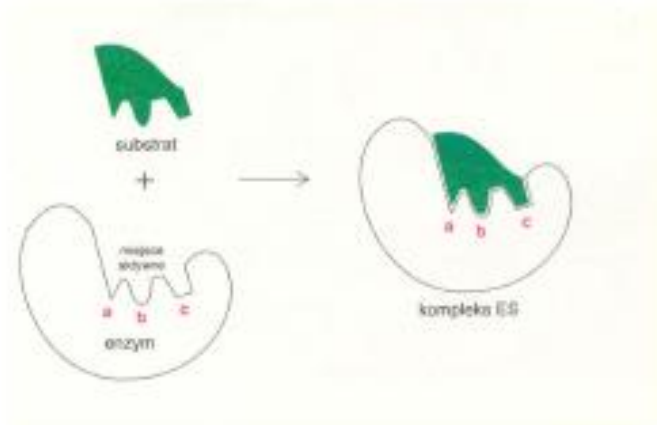
wykres Lineweavera-Burke'a

Kataliza enzymatyczna

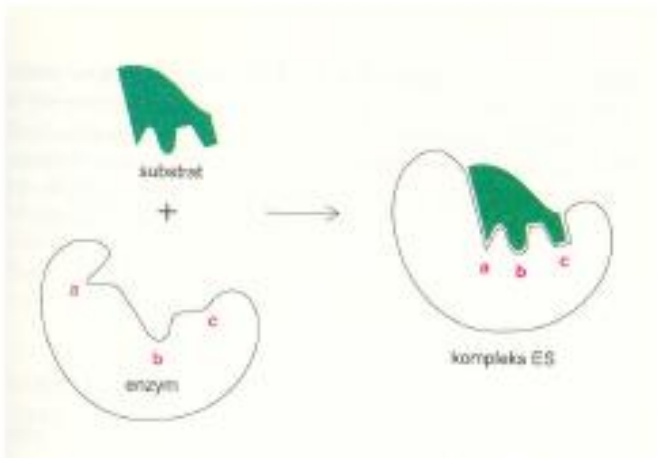
Energie aktywacji wybranych reakcji enzymatycznych

Reakcja	Enzym	$E_d / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ (reakcja niekatalizowana)	$E_d / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ (reakcja w obecności enzymu)
$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	katalaza	71–75	4–8
Inwersja sacharozy	inwertaza	105	54
Izomeryzacja choryzmian \rightarrow preferian	mutaza choryzmianowa	24	15

Kataliza enzymatyczna



Model klucza i zamka (kształt miejsca aktywnego wolnego enzymu jest komplementarny do kształtu substratu)



Model wymuszonego dopasowania (związanie substratu pociąga za sobą zmianę kształtu enzymu)

Specyficzna kataliza kwasowo-zasadowa

Mamy z nią do czynienia, gdy rolę katalizatora pełnią jony H_3O^+ lub OH^-

Przykład 56: Rozważmy reakcję inwersji sacharozy w roztworze wodnym

$$v = k[C_{12}H_{22}O_{11}] = k_{H_3O^+}[H_3O^+][C_{12}H_{22}O_{11}]$$

$k_{H_3O^+}$ - stała katalityczna jonów H_3O^+ dla danej reakcji

Są reakcje przebiegające w nieobecności katalizatora (k_0), które katalizowane są zarówno przez jony H_3O^+ lub OH^- , wtedy:

$$k = k_0 + k_{H_3O^+}[H_3O^+] + k_{OH^-}[OH^-]$$

Specyficzna kataliza kwasowo-zasadowa

Dla jakiej wartości pH stała k osiąga minimum?

Pamiętamy, że $[OH^-] = K_w/[H_3O^+]$ i zerujemy pochodną $dk/d[H_3O^+]$:

$$k = k_0 + k_{H_3O^+}[H_3O^+] + k_{OH^-}[OH^-]$$

$$k = k_0 + k_{H_3O^+}[H_3O^+] + k_{OH^-} \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

$$\frac{dk}{d[H_3O^+]} \equiv 0 = k_{H_3O^+} - k_{OH^-} K_w \frac{1}{[H_3O^+]^2}$$

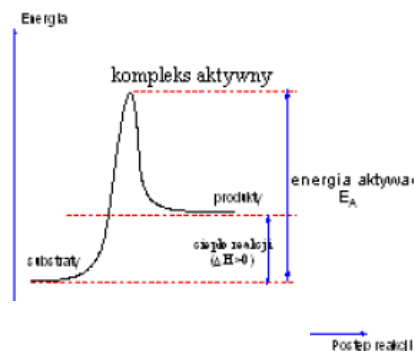
$$[H_3O^+]_{\min} = \sqrt{\frac{k_{OH^-} K_w}{k_{H_3O^+}}} \quad \text{lub} \quad pH_{\min} = \frac{1}{2} \log \frac{k_{H_3O^+}}{k_{OH^-} K_w}$$

Równanie Arrheniusa w reakcji katalizowanej

Reakcja egzotermiczna



Reakcja endotermiczna



REAKCJA KATALITYCZNA

