

Kinetyka i równowaga reakcji chemicznej

W przebiegu reakcji chemicznych interesujące są dwa aspekty zachodzących przemian:

1. rodzaj substratów i otrzymanych z nich produktów,
2. szybkość, z jaką substraty przetwarzane są w produkty.

Badanie szybkości reakcji chemicznych oraz warunków, od których ta szybkość zależy zajmuje się kinetyka chemiczna.

Szybkość reakcji (v) określa stosunek nieskończenie małych zmian stężenia substratów lub produktów do nieskończenie małego przedziału czasu, w którym te zmiany stężeń zachodzą.

Można to przedstawić za pomocą następujących wyrażień:

$$v = -\frac{dc_s}{dt} \quad \text{lub} \quad v = +\frac{dc_p}{dt}$$

gdzie : v – szybkość reakcji

c_s - stężenie substratu (mol/dm³)

c_p - stężenie produktu (mol/dm³)

t - czas

Znak minus w wyrażeniu pierwszym mówi o malejącym stężeniu substratów w czasie reakcji, znak plus w drugim wyrażeniu mówi o rosnącym stężeniu produktów w czasie reakcji. Oba wzory można stosować zamiennie, ponieważ stężenia substratów i produktów związane są ze sobą stechiometrycznie.

Ilościowo szybkość reakcji określa się jako zmianę molowego stężenia substratu lub produktu w jednostce czasu.

Szybkość reakcji opisuje równanie:

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta t} \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}} \right]$$

gdzie: v - szybkość reakcji chemicznej,
 ΔC - zmiana stężenia reagentów,
 Δt - jednostka czasu.

Wpływ stężenia substancji na szybkość reakcji

Zależność szybkości reakcji od stężenia ujmuje prawo działania mas Guldberga i Waagego. Prawo to mówi, że:

Szybkość reakcji jest wprost proporcjonalna do iloczynu stężeń substratów.

Jeżeli mamy równanie reakcji chemicznej $aA + bB + cC \rightarrow dD$, to szybkość reakcji opisuje równanie;

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c$$

gdzie: k - stała szybkości reakcji, (a, b, c) - wykładnik potęgi, do której należy podnieść stężenie, odpowiednio $[A]$, $[B]$, $[C]$.

W przypadku reakcji gazowych często w równaniach kinetycznych zamiast stężeń molowych stosuje się ciśnienia cząstkowe.

Wykładniki a , b i c są zazwyczaj liczbami całkowitymi, ale zastosowane w równaniu mogą być niekiedy ułamekami, równać się 0 lub być liczbami ujemnymi.

Rzędowość reakcji chemicznej

Przebieg reakcji chemicznych jest bardziej złożony niż mogłoby to wynikać z równania stechiometrycznego. Większość reakcji to reakcje kilkuetapowe. Czasami w reakcji występuje kilka substratów a, szybkość reakcji zależy tylko od stężenia jednego lub dwóch z nich.

Tylko na podstawie doświadczeń można ustalić zależność między szybkością reakcji a stężeniem substratów.

Dają one równanie kinetyczne danej reakcji. Suma wykładników potęg występujących w tym równaniu przy stężeniach substratów, które wpływają na szybkość reakcji określa **rzędowość reakcji**.

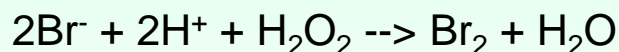
Można mówić o:

- reakcjach zerowego rzędu $v = k$
- reakcjach pierwszego rzędu $v = k \cdot c_A$
- reakcjach drugiego rzędu $v = k \cdot c_A \cdot c_B$ lub $v = k \cdot c_A^2$
- reakcjach trzeciego rzędu $v = k \cdot c_A \cdot c_B \cdot c_C$ lub $v = k \cdot c_A^3$

Reakcje wyższych rzędów nie są znane. Wynika to z tego, że w każdym etapie reakcji uczestniczy jedna, dwie lub co najwyżej trzy cząsteczki.

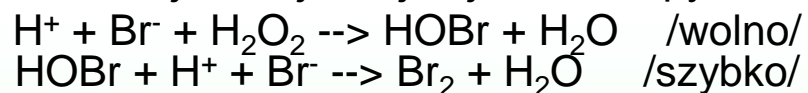
Rzędu reakcji nie można mylić ze współczynnikami stechiometrycznymi reakcji i tzw. cząsteczkowością reakcji. Cząsteczkowość określa liczbę cząsteczek uczestniczących w elementarnej przemianie chemicznej, natomiast reakcja jako sumaryczny zapis stechiometryczny może przebiegać poprzez szereg przemian elementarnych.

Przykład:



Gdyby reakcja przebiegała w jednym etapie, to musiałoby nastąpić spotkanie pięciu cząsteczek: dwóch jonów Br^- , dwóch jonów H^+ i cząsteczki nadtlenu wodoru.

W rzeczywistości mechanizm tej reakcji obejmuje dwa etapy:



Szybkość reakcji określa pierwsza wolna reakcja.

$$v = k \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{Br}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$$

Jest to zatem reakcja trzeciorzędowa.

Różnorodność zjawisk kinetycznych, wpływ szeregu czynników na szybkość reakcji wyjaśniają najlepiej dwie teorie kinetyczne:

1. Teoria zderzeń

(dotyczy tylko reakcji w fazie gazowej)

2. Teoria kompleksu aktywnego

(dotyczy reakcji w fazie gazowej i ciekłej)

Teoria zderzeń aktywnych

1. Warunkiem zajścia reakcji są zderzenia odpowiednich drobin.

Nie każde zderzenie jest efektywne chemicznie. Liczba zdarzeń efektywnych stanowi zwykle niewielki ułamek wszystkich zderzeń. Im większa liczba zderzeń tym więcej wśród nich zderzeń efektywnych, a więc i większa szybkość reakcji.

2. Reakcja chemiczna stanowi ciąg aktów elementarnych.

Akt elementarny to pojedyncze zdarzenie. Wiele takich samych zderzeń stanowi etap reakcji. Sekwencja aktów elementarnych nazywana jest mechanizmem reakcji.

Reakcje jednoetapowe nazywamy prostymi, a wieloetapowe – złożonymi.

O szybkości reakcji wieloetapowej decyduje etap najwolniejszy tzw. etap limitujący.

3. Pierwszym warunkiem efektywności zderzenia jest odpowiednia wartość sumy energii kinetycznych zderzających się drobin.

Energia ta nie może być niższa od tzw. energii aktywacji E_A . Jeżeli jest mniejsza to zderzenie kończy się sprężystym odbiciem.

Energia aktywacji E_A jest to minimalna wartość sumy energii kinetycznych zderzających się drobin, która umożliwia (ale nie gwarantuje) skuteczność chemicznego zderzenia.

Im wyższa wartość E_A tym wolniej przebiega reakcja, ponieważ tym mniej jest drobin mających odpowiednio dużą energię.

W reakcji wieloetapowej etap o najwyższej E_A jest etapem limitującym.

4. Drugim warunkiem efektywności zderzenia jest odpowiednia orientacja przestrzenna zderzających się drobin.

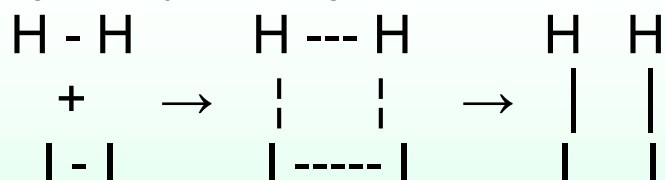
Teoria kompleksu aktywnego

Teoria kompleksu aktywnego lepiej wyjaśnia istotę energii aktywacji. Przyjmuje ona postulaty teorii zderzeń i uzupełnia je nowymi.

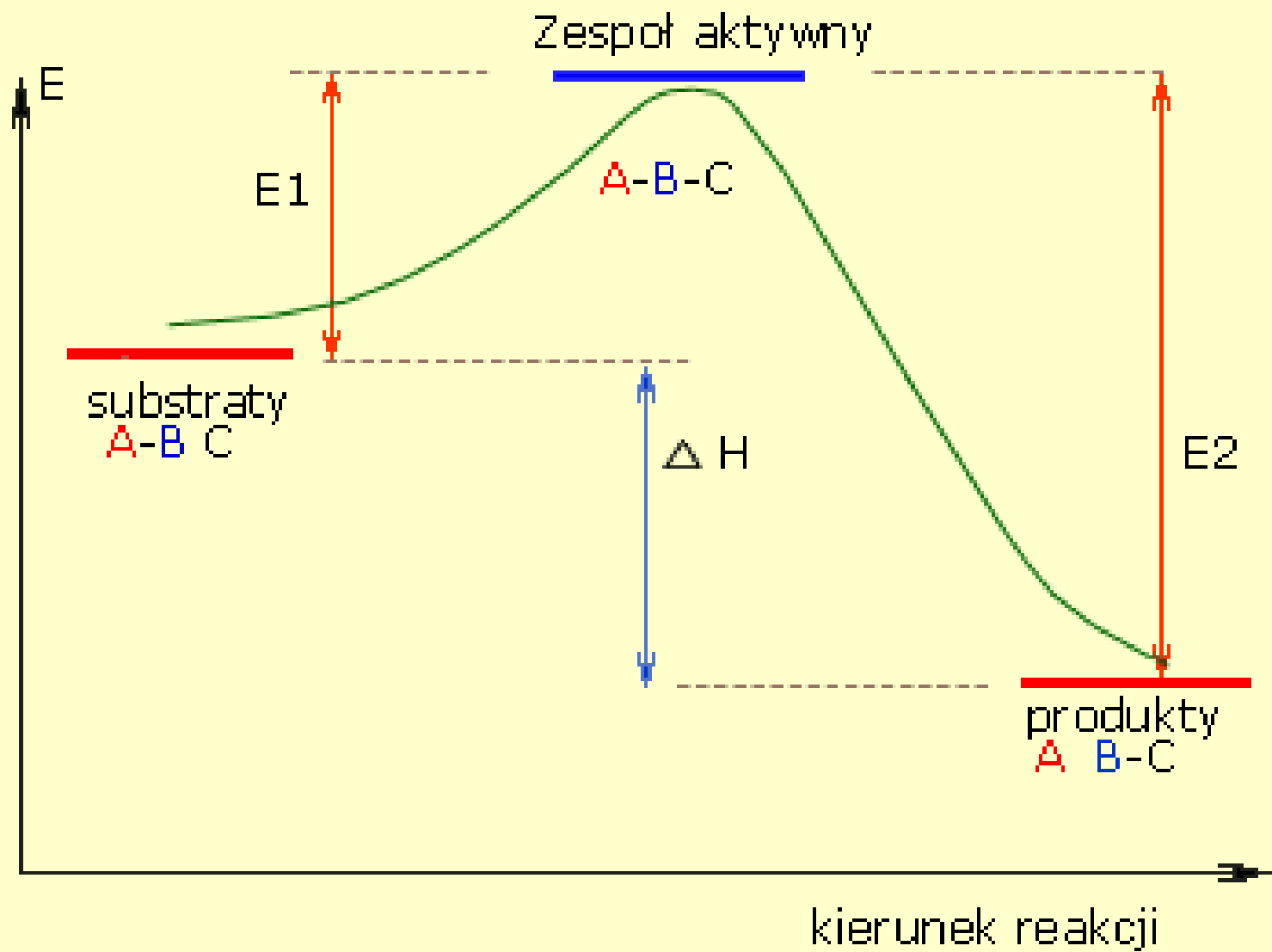
1. Zderzenie drobin może doprowadzić do utworzenia nietrwałego kompleksu aktywnego zbudowanego z jąder i elektronów zderzających się drobin. Każde zderzenie chemicznie efektywne przebiega przez stadium pośrednie trwające około 10^{-13} sekundy, np. w reakcji: $A + BC \rightarrow AB + C$, tworzy się przejściowo kompleks ABC:



Klasycznym przykładem jest synteza jodowodoru: $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$



Nie jest konieczne całkowite rozerwanie wiązań w cząsteczkach substratów. To wyjaśnia, dlaczego w podanej reakcji energia aktywacji jest mniejsza od sumy energii wiązań w drobinach substratów. W kompleksie istnieją stare wiązania, choć osłabione i nowe, ale jeszcze nie w pełni trwałe.



2. Szybkość reakcji zależy od:

- stężenia kompleksu aktywnego
- szybkości, z jaką ulega on rozpadowi na produkty

W oparciu o obie teorie kinetyczne łatwiej zrozumieć zależność szybkości reakcji od różnych czynników. Są to przede wszystkim:

- stężenia reagentów
- temperatura
- katalizatory
- ciśnienie (dla reakcji w fazie gazowej)
- rodzaj rozpuszczalnika
- stopień rozdrobnienia, mieszanie

Szybkość reakcji a stężenie substratów

Wpływ stężenia musi być ustalony doświadczalnie. Zgodnie z teorią zderzeń im więcej drobin tym więcej zderzeń, a więc najczęściej wzrost stężenia powoduje zwiększenie szybkości reakcji.

Szybkość reakcji a temperatura

Szybkość reakcji prawie zawsze rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Zależność tę określa w przybliżeniu reguła van't Hoffa, która mówi, że szybkość reakcji wzrasta 2 - 4 - krotnie wraz ze wzrostem temperatury o 10°C.

$$\frac{v_2}{v_1} = \alpha^{\left[\frac{t_2 - t_1}{10}\right]} \quad \alpha = \frac{k_t + 10}{k_t}$$

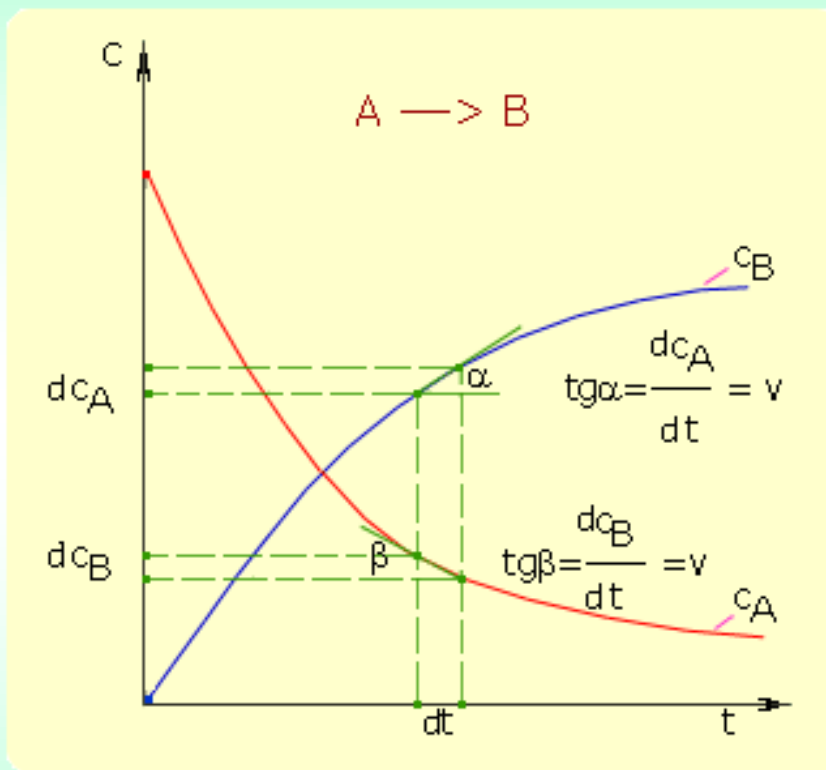
v_2, v_1 – szybkość reakcji w temp. t_1 i t_2

α - współczynnik temperaturowy szybkości reakcji, równy 2 – 4

k_t – stała szybkości reakcji w temp. t

Szybkość reakcji

Praktycznie pomiary szybkości reakcji wykazały, że szybkość reakcji nie jest stała, lecz maleje w miarę zużywania się substratów.



Chcąc obliczyć szybkość reakcji w określonej chwili należałoby uwzględnić bardzo mały odstęp czasu między pomiarami.

Jeżeli przyrost stężenia produktów reakcji oznaczymy przez dc_A a odstęp czasu przez dt , to szybkość reakcji v wyrazi się równaniem.

$$v = dc_A/dt$$

W przypadku reakcji pierwszego rzędu szybkość reakcji jest proporcjonalna do stężenia jednej substancji reagującej. Szybkość reakcji w tym przypadku określa równanie.

$$-dc_A/dt = k * c_A$$

Po przekształceniu otrzymujemy

$$k = 1/t * \ln(c_{A_0}/c_A) = 2,303/t * \log(c_{A_0}/c_A)$$

Wielkością, która charakteryzuje szybkość reakcji, jest *okres połowicznej przemiany*.

Jest to czas potrzebny do tego, aby połowa reagującej substancji uległa przemianie.

Dla reakcji pierwszego rzędu okres połowicznej przemiany wyraża się równaniem.

$$T_{1/2} = 2,303/k * \log 2 = 0,693/k$$

Analogicznie wyprowadzone równania dla reakcji drugiego rzędu, gdzie $v = kc^2$, po scałkowaniu od c_0 do c , mają postać

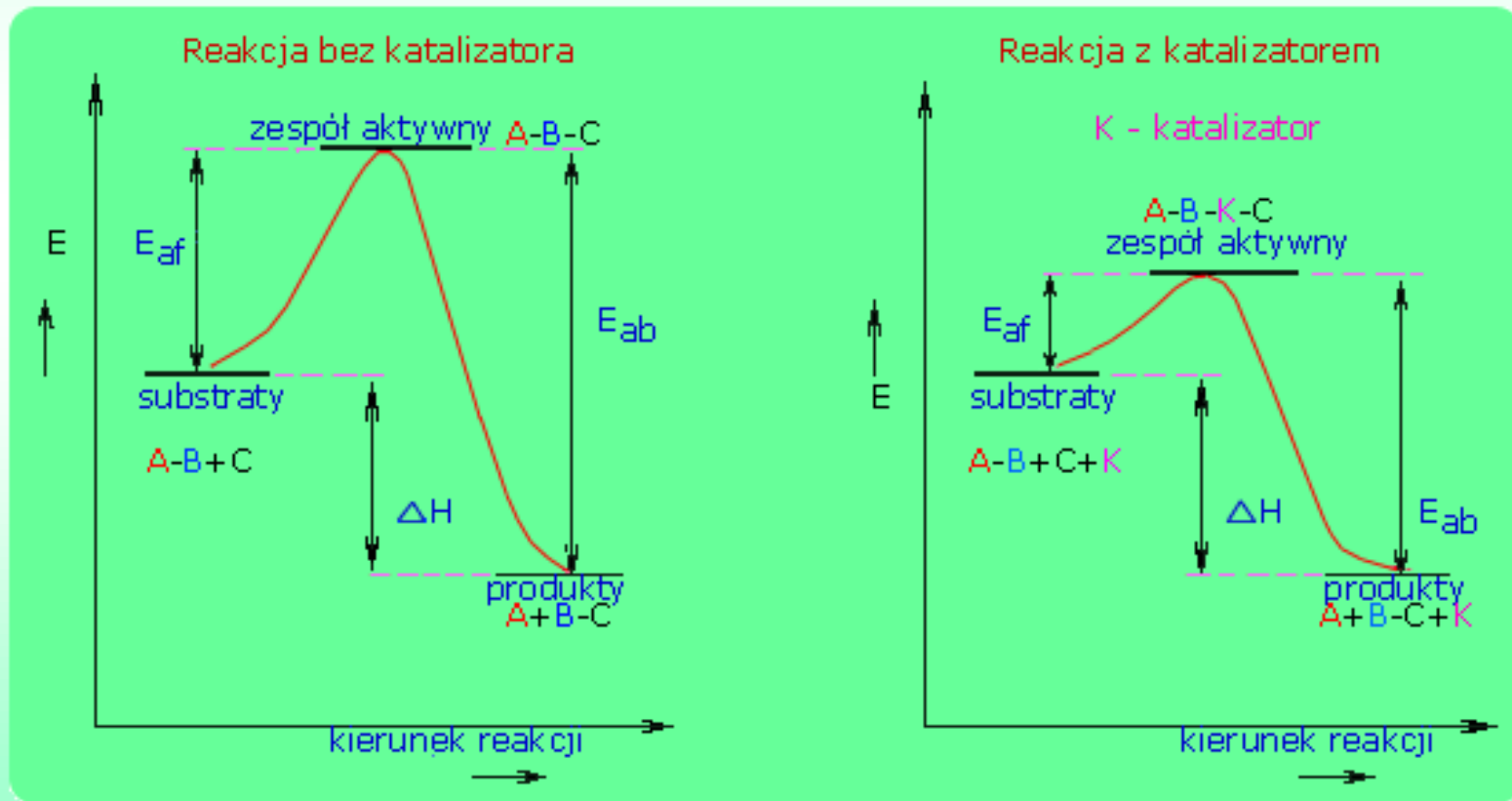
$$k = 1/t * (1/c - 1/c_0)$$

$$T_{1/2} = 1/k(2/c_0 - 1/c_0) = 1/(kc_0)$$

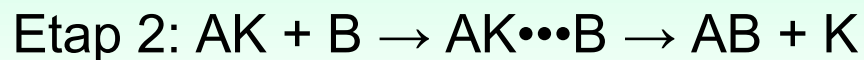
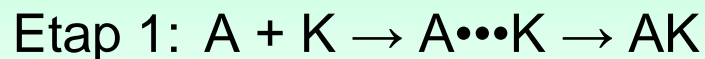
Wpływ katalizatora na szybkość reakcji

Katalizator to substancja, której obecność w mieszaninie reakcyjnej zwiększa szybkość reakcji (kataliza).

Istotne jest to, że katalizator nie przesuwa położenia stanu równowagi reakcji (a więc nie wpływa na wydajność), ale przyspiesza jego osiągnięcie.



Mechanizm działania katalizatora w katalizie homogennej można wyjaśnić za pomocą kompleksu aktywnego, np. gdy reakcja: $A + B \rightarrow A \cdots B \rightarrow AB$ ze względu na wysoką energię aktywacji przebiega powoli, odpowiednio dobrany katalizator (K) spowoduje przereagowanie substratów w etapach:



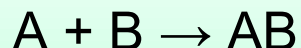
Etapy te będą wymagały niższej energii aktywacji, więc przebiegną szybciej.

W katalizie heterogenicznej katalizator jest najczęściej stały, (tzw. kontakt). Istotną rolę odgrywa tu tzw. adsorpcja aktywowana reagujących cząsteczek. Na powierzchni katalizatora w tzw. centrach aktywnych adsorbują się cząsteczki substratów i tworzą związki przejściowe, co jest związane z obniżeniem energii aktywacji i zwiększeniem aktywności substratów. Aby zwiększyć ilość centrów aktywnych dąży się do rozwinięcia powierzchni katalizatora. W tym celu tworzy się jego porowate struktury. Istnieją również substancje, których obecność w mieszaninie reakcyjnej może obniżać szybkość reakcji chemicznych przez zwiększenie energii aktywacji. Niektóre substancje dezaktywują katalizatory. Są to tzw. trucizny katalityczne. Należą do nich m.in.: H_2S , NH_3 , HCN , tlenek węgla, związki ołowiu.

RÓWNOWAGA CHEMICZNA

Wszystkie reakcje chemiczne przebiegające w układach zamkniętych są odwracalne tzn., że z substratów mogą powstać produkty i odwrotnie.

Istnieje jednak wiele reakcji, których odwrócenie wymagałoby drastycznych warunków (np. wysokiej temperatury, wysokiego ciśnienia) i w zwykłych warunkach przebiegają one praktycznie jednokierunkowo. Takie reakcje nazywa się praktycznie nieodwracalnymi i zapisuje się strzałką skierowaną w jedną stronę np.:



Reakcje nieodwracalne należą do wyjątków i biegają z reguły wtedy, gdy jeden z produktów opuszcza środowisko reakcji.

Reakcje odwracalne zapisuje się z dwiema strzałkami skierowanymi przeciwnie np.:



rozumiejąc, że obok reakcji

$aA + bB \rightarrow cC + dD$ przebiegającej z szybkością v_1 ,
zachodzi reakcja $cC + dD \rightarrow aA + bB$ z szybkością v_2 .

Szybkość tych reakcji można wyrazić następująco:

$$v_1 = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

$$v_2 = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

Ponieważ ubywa substratów A i B to v_1 maleje.

Ponieważ przybywa produktów C i D to v_2 rośnie.

Stan, kiedy $v_1 = v_2$ nazywa się stanem równowagi. Pozornie wydaje się, że reakcja w tym stanie nie zachodzi, chociaż szybkość reakcji v_1 i v_2 może być duża.

Jeżeli $v_1 = v_2$ to:

$$k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} = K_c$$

gdy $T = \text{const.}$

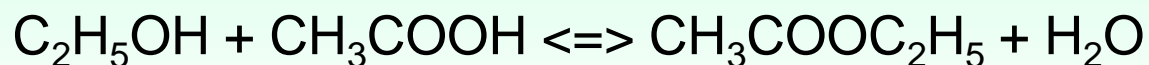
Jest to wzór na **stałą równowagi chemicznej (K_c)** wyrażający w sposób matematyczny prawo działania mas Guldberga i Waagego.

Pamiętać należy, że skoro $K_c = k_1 / k_2$ to wielkość liczbowa stałej K_c wskazuje ile razy szybkość reakcji w prawo jest większa od szybkości reakcji w lewo.

K_c jest wielkością stałą, zależną tylko od temperatury.

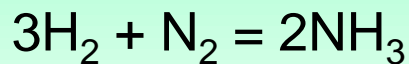
K_c nie zależy od stężenia reagentów !

Poprzez stałą równowagi K_c możemy m.in. opisać stan równowagi w roztworach, np. dla reakcji.



$$K_c = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Dla reakcji biegnącej w fazie gazowej, np. reakcji syntezy amoniaku:



zamiast stężeń we wzorze wygodniej jest stosować ciśnienia cząstkowe reagentów p_A , p_B , p_E , p_D

Stałą K_p nazywamy ciśnieniową stałą równowagi:

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3}$$

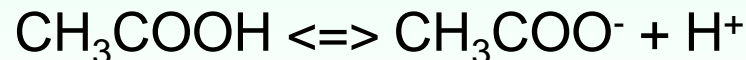
$K_c = K_p (1/RT)^{\Delta n}$ gdzie $\Delta n = \sum n$ moli gazowych produktów - $\sum n$ moli gazowych substratów

Dla $\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)}$ $K_c = [\text{CO}_2]/[\text{O}_2]$ $K_c = K_p$ bo $\Delta n = 0$

Stałe równowagi dla niektórych często spotykanych reakcji przyjęły charakterystyczne nazwy.

Dla reakcji dysocjacji, np. kwasów w roztworach, nazywamy **stałą dysocjacji**.

Np. dla reakcji:



stała dysocjacji wynosi:

$$K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Reguła przekory Le Chateliera – Browna

Jeżeli stan równowagi chemicznej reakcji zostanie zakłócony przez jakiś czynnik zewnętrzny to w układzie rozpocznie się taka przemiana, która będzie przeciwdziałać zakłóceniom prowadząc do ponownego osiągnięcia stanu równowagi.

Czynnikami mogącymi spowodować zakłócenia stanu równowagi reakcji chemicznej mogą być:

- a) zmiana stężenia któregośkolwiek z reagentów
- b) zmiana temperatury
- c) zmiana ciśnienia dla reakcji zachodzących w fazie gazowej, jeżeli objętość zmienia się w czasie reakcji.

Dokonując zmian w/w czynników można kierować reakcjami odwracalnymi w pożądanym kierunku uzyskując odpowiednią szybkość i wydajność reakcji.

Zmiana stężenia substratu

Jeżeli do układu w stanie równowagi dodatkowo wprowadzimy pewną ilość reagentu (substratu lub produktu) to stan równowagi przesunie się w kierunku zmniejszenia jego wartości w układzie.

Usuwanie produktów lub dodawanie substratów przesuną stan równowagi reakcji w prawo. Dodawanie produktów lub usuwanie substratów przesuną równowagę reakcji w lewo.

Wpływ temperatury

Jeżeli czynnikiem naruszającym równowagę chemiczną jest zmiana temperatury, to w zależności od efektu cieplnego danej reakcji należy oczekiwać dwojakiego rodzaju skutków.

Podwyższenie temperatury w układzie przesunie stan równowagi na korzyść reakcji endotermicznej, której towarzyszy pochłanianie ciepła, natomiast obniżenie temperatury układu przesunie równowagę w kierunku reakcji egzotermicznej, której towarzyszy wydzielanie ciepła.

W przypadku reakcji endotermicznych (pochłaniających ciepło) wzrost temperatury zwiększa szybkość reakcji w prawo. W przypadku reakcji egzotermicznych (podczas których wydziela się ciepło), wzrost temperatury zwiększa szybkość reakcji w lewo. Obniżenie temperatury powoduje skutek odwrotny.

Wpływ ciśnienia

Zmiany ciśnienia mają wpływ na przebieg reakcji w układzie zamkniętym tylko wtedy, gdy reakcja przebiega ze zmianą liczby moli, a więc objętość substratów nie równa się objętości produktów. Gdy objętość substratów jest większa od objętości produktów, podwyższenie ciśnienia powoduje przesunięcie równowagi reakcji w prawo. Gdy objętość substratów jest mniejsza od objętości produktów, podwyższenie ciśnienia powoduje przesunięcie równowagi reakcji w lewo.

Obniżenie ciśnienia powoduje skutek odwrotny.