

Kinetyka

Szybkość reakcji

- Reakcja może trwać nano-mikrosekundy lub setki lat. Czym jest jednak „czas” reakcji, skoro chodzi o uzyskanie równowagi – w tym kontekście żadna reakcja się nie kończy (przynajmniej w teorii), a jedynie zbliża się do równowagi (asymptotycznie).
- Czas trwania to jednak nie to samo co szybkość.

2

Szybkość reakcji

- W przypadku pojazdów szybkość to pochodna drogi po czasie ($v=dS/dt$)
- W przypadku reakcji odpowiednikiem drogi jest ilość produktu (ew. ilość substratu). **Szybkość reakcji** jest więc pochodną ilości (stężenia) reagenta po czasie:
 $v = d[R]/dt$

3

Szybkość reakcji

- Ilość reagenta może być określana stężeniem, ew. częścią (procentem) początkowej/docelowej wartości.
- W przypadku produktu postęp jest liczony dodatnio, w przypadku substratu – ujemnie. Można to porównać z drogą do przejechania – można liczyć ile kilometrów/procent zostało przebyte lub ile jeszcze zostało do przebycia.
 $v = dc_p/dt = -dc_s/dt$

4

Szybkość reakcji

Szybkość reakcji zależy od:

- Stałej charakterystycznej dla danej reakcji (wyznaczana eksperymentalnie **stała szybkości**)
- Stężenia reagentów (i substratów i produktów)
- Temperatury
- Obecności katalizatora
- Ciśnienia (dot. reakcji z fazą gazową)
- Rodzaju rozpuszczalnika (dot. reakcji z fazą ciekłą)
- Rozdrobnienia/powierzchni reagowania (dot. reakcji wielofazowych)
- Promieniowania EM (dot. reakcji fotochemicznych)

5

Jak zachodzą reakcje?

- Aby zaszła reakcja, musi dojść do zderzenia chaotycznie (losowo) poruszających się w przestrzeni drobin. Im mniej jest cząsteczek potrzebnych do reakcji, tym statystycznie wolniej postępuje reakcja.
- Temperatura wpływa na szybkość reakcji, ponieważ cząsteczki poruszają się szybciej (mają więcej energii), więc w tym samym czasie dojdzie do większej liczby zderzeń.

6

Jak zachodzą reakcje?

Statystycznie szanse na zderzenie w jednym momencie w przestrzeni mają tylko dwie **drobiny** (zderzenia trzech w tym samym momencie to ułamek procenta zderzeń, zderzenia większej ilości naraz statystycznie się nie zdarzają). Jeśli stechiometria wymaga większej ilości drobin, oznacza to, że tymczasowo drobiny muszą utworzyć produkt pośredni, który dopiero po zderzeniu z kolejną właściwą cząstką utworzy końcowy produkt (lub kolejny produkt pośredni).

7

Jak zachodzą reakcje?

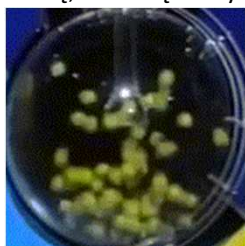
Jakiegokolwiek zderzenie jednak nie wystarczy, musi ono mieć odpowiedni impet – czyli musi być minimalna temperatura niezbędna do zajścia reakcji. Gdy ta minimalna temperatura już będzie osiągnięta przez układ, reakcja zachodzi. Dalszy wzrost temperatury spowoduje przyspieszenie reakcji. Energia wymagana do zajścia reakcji (minimalna szybkość drobin wynikająca z temperatury) to tzw. **energia aktywacji**.



8

Jak zachodzą reakcje?

- Skoro do reakcji potrzebne są zderzenia, to im więcej drobin się zderza, tym lepiej – czyli szybkość reakcji zależy od stężenia reagentów.
- Rozpad cząsteczki zwykle też wynika z uderzenia – o inną cząsteczkę, o ścianę naczynia.



9

Szybkość reakcji

- Typowy wzór na szybkość reakcji w jednej fazie zawiera stałą szybkości reakcji (k), która jest charakterystyczna dla danej reakcji w danej temperaturze: $v = k [A]^x [B]^y$
- Powyższy wzór zawiera także stężenia reagentów - substratów, produktów, czy katalizatorów.
- W przypadku produktów (o ile wpływają na szybkość) zwykle jest to potęga ujemna (czyli szybkość może być odwrotnie proporcjonalna do ich stężenia).

10

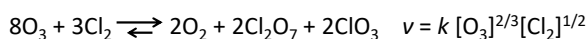
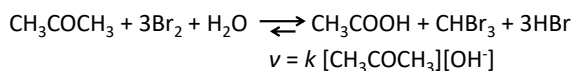
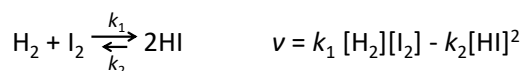
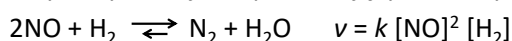
Parametry reakcji

- Udział stężenia reagentów w szybkości reakcji nie musi być liniowy. Stężenie we wzorze może być podniesione do potęgi, również ułamkowej.
- Wszystkie wykładniki potęg (i w ogóle obecność stężenia danego reagenta we wzorze), stała szybkości reakcji i wpływ innych czynników są wyznaczane eksperymentalnie. Niestety nie ma ogólnej metody wyznaczenia co i jak wpływa na szybkość reakcji (choć można przewidywać).

11

Stężenie a szybkość reakcji

Przykłady reakcji i odpowiadających im szybkości:



12

Temperatura a szybkość reakcji

- Generalnie wraz z temperaturą rośnie szybkość niemal wszystkich reakcji: $k = f(t)$
- Wzrost szybkości z temperaturą jest geometryczny – generalna zasada (są odstępstwa) mówi, że **co 10 °C/K** szybkość rośnie **2-4x**, przy czym ten wzrost nazywany jest **współczynnikiem temperaturowym (Θ)**:
$$\Theta = k_{T+10}/k_T = k_T/k_{T-10} \approx 3 \pm 1$$
- Θ może być stały tylko w pewnym zakresie temperaturowym (np. powyżej minimum wymaganego do zajścia reakcji, albo poniżej maksymalnej temperatury trwałości reagentów)

13

Temperatura a szybkość reakcji

- Większość reakcji podlega powyższej zasadzie, ale bywają wyjątki, np. gwałtowne przyspieszenie powyżej pewnej temperatury lub w ogóle $\Theta > 10$.

14

Kataliza

Katalizator jest to substancja zwiększająca szybkość reakcji poprzez swoją obecność, ale nie zużywająca się. Czasem wręcz umożliwia zajście danej reakcji (np. bez katalizatora prędkość reakcji jest za wolna by ją zmierzyć). Wpływ katalizatora na k trudno ocenić liczbowo, ponieważ w rzeczywistości katalizator najczęściej działa poprzez zmianę mechanizmu (drogi) reakcji. Te "nowe" reakcje są szybsze od oryginalnej (będą miały inną stałą szybkości).

- Schemat działania katalizatora X:

Normalnie: $A + B \rightarrow AB$

Z katalizatorem: $A + X \rightarrow AX$ $AX + B \rightarrow AB + X$

15

Katalizator

- Najczęściej katalizator działa poprzez obniżenie energii potrzebnej, by reakcja zaszła.
- Zwykle reakcja zachodzi tylko na powierzchni katalizatora, stąd dąży się do jak największej powierzchni styku reagentów i katalizatora – np. poprzez rozdrobnienie (nano- lub mikrocząstki), stworzenie siatek, struktur 3D, rozwiniecie powierzchni (np. osadzanie katalizatora na cząstkach węgla aktywnego lub sit molekularnych), itd.

16

Katalizator

- Popularnym przykładem jest katalizator samochodowy – przyspieszający reakcje spalania niespalonych w silniku związków, np. NO_x , węglowodorów, CO, itd.
- Katalizator jest często sporo tańszą alternatywą do podgrzewania (podgrzewanie też ma ograniczenia i kosztuje). Katalizator pozwala na obniżenie minimalnej temperatury do zajścia reakcji i/lub przyspiesza reakcję w danej temperaturze kilkukrotnie. Może też działać poprzez znaczne zwiększenie współczynnika temperaturowego.

17

Katalizator

- Katalizatory są niezbędne w większości współczesnej chemii przemysłowej, tonażowo najważniejsze w przemyśle nawozowym i petrochemicznym, ale również w farmacji.
- Katalizatorami są najczęściej metale szlachetne (platyna, pallad, iryd, ruten, rod), metale ziem rzadkich (itr, skand) rzadziej inne metale (złoto, srebro, nikiel, cyna, tytan) i związki lub stopy metali szlachetnych (np. Bi_3Ir , Pt-Ru, Pt-Pd, Pd/Ni), oczywiście mogą to też być dowolne związki, także organiczne (zwłaszcza w organizmach – enzymy, białka, itd.).

18

Przyszłość należy do katalizy!

- Katalizatory są podstawą wielu urządzeń. Np. ogniwa paliwowe wciąż nie są rozpowszechnione, ponieważ podstawą ich działania jest katalizator platynowy. Najwydajniejsze ogniwa paliwowe (wodorowe) mają wydajność ok. 0,7 W z mg platyny, czyli ok. 1,5 g Pt/kW. Oznacza to, że koszt samego surowca na katalizator to ok. 270zł/kW (a co dopiero przetwarzanie i reszta komponentów). Ma to znaczenie przy skali produkcji, która jest liczona w gigawatach.
- Poszukuje się zamienników z tanich materiałów, które przynajmniej ekonomicznie będą lepsze (tzn. zysk mocy w wyniku ich stosowania w stosunku do ich ceny byłby większy niż w przypadku platyny).

19

Przyszłość należy do katalizy!

- Jest to szczególnie ważne w przemyśle azotowym (nawozowym) – katalizatory się **zatrzuwają**, a więc trzeba je regenerować, inaczej ich wydajność spada (coraz szybciej).
- W dużej fabryce może chodzić o tony platyny/palladu rocznie w formie pyłu naniesionego na siatki/granulki.

20

Inhibitory

- Substancje, których obecność spowalnia lub wręcz uniemożliwia zajście reakcji nazywamy **inhibitorami**. Wiele leków działa na zasadzie inhibicji reakcji między białkami/enzymami.
- Popularne są również inhibitory korozji – substancje zabezpieczające konstrukcje stalowe poprzez **inhibicję** (blokowanie) typowych reakcji powodujących korozję.
- Mogą także działać poprzez trucie katalizatora.

21

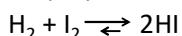
Mechanizm reakcji

- **Mechanizm reakcji** to inaczej droga, którą muszą przejść substraty i ewentualne produkty pośrednie, aby stać się produktami (i odwrotnie – przecież są to dynamiczne równowagi).
- Mechanizm może być **prosty**, tzn. reakcja może zachodzić **w jednym etapie**.
- Mechanizm jest **złożony**, jeśli etapów jest wiele.
- **Produkt pośredni** to taki, który jest tymczasowy (zwłaszcza nietrwały) i powstaje tylko po to, by przereagować dalej, aż do produktu końcowego.

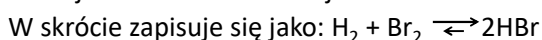
22

Mechanizm reakcji

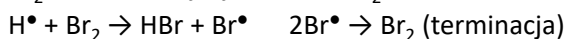
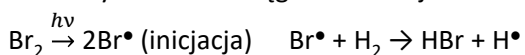
Na przykład reakcja jodu z wodorem jest prosta:



Reakcja bromu z wodorem jest złożona:



W rzeczywistości to ciąg kilku reakcji:



Rodniki Br^\bullet i H^\bullet są produktami pośrednimi.

23

Mechanizm reakcji

- Mechanizmu nie da się przewidzieć, każdy trzeba zbadać eksperymentalnie.
 - **Ułożenie cząstek** zderzających się też ma znaczenie – przykładowo jeśli jedna z reagujących cząsteczek jest duża, jak $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, ma znaczenie, czy druga uderzy w węgiel z trzema wodorami, środkowy czy tlen, a od tego zależy pomyślność reakcji, np. utlenienia do kwasu.

24

Mechanizm reakcji a szybkość

- Wieloetapowe reakcje wcale nie muszą być wolniejsze niż jednoetapowe. Jedynym ograniczeniem szybkości reakcji wieloetapowej jest tzw. **etap limitujący**, czyli etap, który jest najwolniejszy.
- Niestety jak w przypadku całego mechanizmu, nie można przewidzieć, który etap będzie najwolniejszy (oczywiście, gdy zbada się mechanizm i zidentyfikuje etapy, można też zbadać, jakie są ich szybkości).

25

Energia drobin

- Energia drobin to jej suma jej energii kinetycznej (szybkości, $E = mV^2/2$) i energii jej wiązań.
- Po zderzeniu drobin energia drobin nie zmienia się, ale może dojść do wymiany części energii kinetycznej w energię wiązań lub odwrotnie.
- Energie wiązań między związkami są różne - do wyżej opisanej wymiany zawsze musi dojść.
- Energia kinetyczna cząstek jest ściśle związana z temperaturą – np. jeśli cząstki przyspieszają, to temperatura wzrasta i odwrotnie (ruch drobin w ciele stałym jest reprezentowany przez drgania drobin w węzle sieci krystalicznej).

26

Egzo vs Endo

- Reakcja jest **egzotermiczna**, jeśli temperatura w mieszaniu reakcyjnej po jej zajściu wzrasta, gdyż energia kinetyczna rośnie (a energia wiązań produktu jest mniejsza od energii wiązań substratów). Po reakcji **endotermicznej** temperatura spada, gdyż jej energia kinetyczna spada (zmienia się w energię wiązań produktu).

27

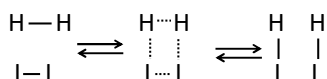
Egzo vs Endo

- Aby utrzymać bieg reakcji (jej szybkość), trzeba w trakcie reakcji odpowiednio ją chłodzić (egzoenergetyczną) lub grzać (endoenergetyczną).
- Zbyt wysoka temperatura może spowodować rozpad substratów lub wygotowanie rozpuszczalnika (i brak wystarczającego kontaktu między substratami).
- Zbyt niska temperatura zwalnia bieg reakcji (lub nie pozwala na jej bieg).

28

Kompleks aktywny

- Zajście wielu reakcji można wytłumaczyć poprzez teorię **kompleksu aktywnego**. Gdy cząsteczki zderzą się, tworzą w czasie zderzenia tymczasową, nietrwałą cząsteczkę (o czasie życia poniżej 10^{-12} s), która składa się z substratów i która może się rozpaść z powrotem na substraty lub podzielić w nowy sposób, np.:



29

Kompleks aktywny

- Do utworzenia kompleksu aktywnego jest wymagana minimalna energia – to właśnie jest energia aktywacji.
- Stanem pośrednim między substratami a produktami jest stan, w którym „stare” wiązania jeszcze istnieją, choć słabną a „nowe” już się tworzą.
- To tłumaczy, czemu energia aktywacji reakcji jest mniejsza niż suma energii zrywanych wiązań.
- Stała szybkości reakcji zależy od stężenia i szybkości przejścia kompleksu aktywnego do produktu.

30

Kataliza raz jeszcze

Zderzenia przy szybko chaotycznie poruszających się cząstkach są częste, ale efektywne zderzenia rzadkie (jest więc pole do poprawy). Katalizatory „łapią” jeden z substratów tworząc z nim nietrwałe wiązanie (kompleks). Taki kompleks ma niższą (od czystego substratu) energię aktywacji reakcji. Taki twór czeka, aż „trafi” go drugi substrat. Dzięki temu dochodzi do dwóch reakcji pod rząd, ale obie są szybsze i łatwiej zachodzą niż pojedyncza bez katalizatora.

31

Równowaga chemiczna i odwracalność

- Teoretycznie wszystkie reakcje chemiczne są odwracalne, tzn. bieg reakcji w pewnych warunkach można odwrócić.
- W praktyce za reakcje nieodwracalne uznaje się wszystkie, które zachodzą ze 100% wydajnością wobec jednego z substratów, tzn. wyczerpuje się dany substrat.
- „Wyczerpanie” może także polegać na wytrąceniu lub ulatnianiu się produktu (tak, że nie może brać udziału w reakcji odwrotnej).

32

Równowaga chemiczna

- Kluczowy w ustaleniu końcowego stanu po reakcji jest stan równowagi – do jakiego stosunku między substratami a produktami dąży reakcja.
- Reakcje, które uznaje się za „jednokierunkowe” (nieodwracalne) to takie, gdzie dynamiczna równowaga dąży do istnienia tylko produktów i zapisujemy wówczas znak \rightarrow , zamiast znaku równowagi.

33

Równowaga chemiczna

- Równowaga w reakcji polega na tym, że reakcje w jedną i drugą stronę mają swoje szybkości i np. gdy kierunek „w prawo” ma znacznie większą szybkość, wówczas reakcja biegnie „do końca”, natomiast jeśli są zbliżone, dochodzi do ustalenia się stanu równowagowego (osobną kwestią jest, jak długo trwa ustalenie tej równowagi dynamicznej).

34

Równowaga chemiczna

- Aby równowaga wynikająca z podobnych szybkości reakcji „w lewo” i „w prawo” się ustaliła, nie może dochodzić do opisanej wcześniej „ucieczki” produktów, tzn. nie może dojść do wymiany masy z otoczeniem a mieszanina reakcyjna musi być jednofazowa/homogeniczna (czyli zwykle roztwór albo mieszanina gazów).

35

Równowaga chemiczna

- Ustalenie równowagi wynika z tego, że wraz z biegiem reakcji, szybkość w jednym kierunku maleje, a szybkość reakcji w przeciwnym kierunku rośnie, by ostatecznie obie szybkości zrównały się. Jest to równowaga dynamiczna, tzn. nadal obie reakcje biegają, ale w tej samej szybkości.
- Miejsce ustalania się tej równowagi jest opisywane przez **stałą równowagi chemicznej**.

36

Stała równowagi chemicznej

Stężenia reagentów w stanie równowagi są opisane jako:

$$K_c = [P_1]^{x_1} \cdot [P_2]^{x_2} \cdot \dots \cdot [S_1]^{-x_3} \cdot [S_2]^{-x_4} \cdot \dots$$

Gdzie K_c - stała równowagi;

S - kolejne substraty; P to produkty;

a wykładniki potęgi x to współczynniki stechiometryczne w reakcji;

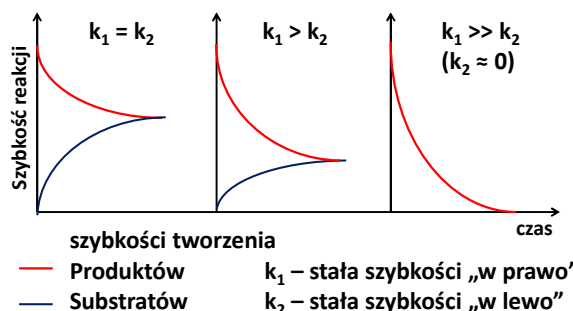
Czyli dla reakcji $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

$$K_c = [H_2O]^2 \cdot [H_2]^{-2} \cdot [O_2]^{-1}$$

Wartość K_c jest ustalana eksperymentalnie i jest charakterystyczna dla danej reakcji (w danej temperaturze).

37

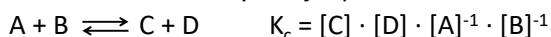
Stan równowagi chemicznej



38

Reguła przekory

- Reguła przekory jest taka, że jeśli zakłóci się ustaloną równowagę, to układ będzie dążył do równowagi (wyrównania szybkości reakcji w obu kierunkach) przeciwdziałając zakłóceniu.
- Np. jeśli dodamy więcej jednego substratu, to uzyskamy więcej produktu, ale mniej niż gdybyśmy dodali także drugiego substratu w ilości stechiometrycznej, np.:



39

Reguła przekory

- Założmy, że K_c jest równa 1, a początkowe ilości substratów to 2 mole A i 4 mole B. Uzyskamy więc:
 $K_c = [C] [D] [A]^{-1} [B]^{-1} = x \cdot x / ((2-x) \cdot (4-x)) = 1$
 $x^2 / (8 - 6x + x^2) = 1 \quad x^2 = x^2 - 6x + 8 \quad 6x = 8$
 $x = 1,33$ więc uzyskamy po **1,33 mola C i D** a po reakcji zostanie **0,67 mola A i 2,67 mola B**.
- Jeśli dodamy jeszcze jeden mol A, to aby K_c została zachowana (w końcu to stała!):
 $K_c = [C] [D] [A]^{-1} [B]^{-1} = x \cdot x / ((3-x) \cdot (4-x)) = 1$
 $x^2 / (12 - 7x + x^2) = 1 \quad x^2 = x^2 - 7x + 12 \quad 7x = 12$
 $x = 1,71$ więc uzyskamy po **1,71 mola C i D**, a po reakcji zostanie **1,29 mola A i 2,29 mola B**.
- Różnica: dodano 1 mol A, zyskano 0,38 mola C i D.

40

Reguła przekory

- Analogicznie do dodawania substratu działa zabieranie produktu – w miarę zabierania go, uzyskujemy większą wydajność produktu (aby osiągnąć K_c , przereaguje więcej substratów).
- Powyższe wyjaśnia, czemu, jeśli produkt gazowy ucieka z mieszaniny reakcyjnej, to reakcja biegnie „do końca” (wyczerpania się substratu).

41

Przy okazji ;)

- Stopień przereagowania** to procent substratu zużytego w reakcji do danego momentu.
- Wydajność reakcji** to ilość produktu, który został uzyskany w stosunku do teoretycznej maksymalnej ilości (gdyby wszystkie substraty przereagowały idealnie do produktu). Wydajność wynosząca mniej niż 100% bierze się z tworzenia produktów ubocznych i strat materiałowych (resztki w reaktorze, ulatnianie się substratu lub produktu przez nieszczelności, itd.)

42

Reguła przekory

- Zmiana temperatury również wpływa na równowagę. Pamiętajmy, że K_c jest stałe tylko w danej temperaturze.
- **Ogrzewanie** reagentów w reakcji **endotermicznej** przesuwają równowagę na **korzyść produktów**, w egzotermicznej odwrotnie.
- **Ochładzanie** reagentów w reakcji **egzotermicznej** przesuwają równowagę **na korzyść produktów**, w endotermicznej odwrotnie.

43

Reguła przekory

- Zmiana ciśnienia także wpływa na równowagę
- Wpływ ciśnienia zależy od stosunku objętościowego substratów i produktów w fazie gazowej (czyli w przybliżeniu stosunku molowego substratów i produktów).
- Jeżeli $V_{\text{substr}} > V_{\text{prod}}$, to **zwiększanie ciśnienia** przesuwają reakcję **na korzyść produktów** (bez narzuconych zmian ciśnienia przy stałej objętości ciśnienie by spadało, więc zwiększanie ciśnienia spowoduje przekorę układu, który będzie dążył do zmniejszenia ciśnienia – przeciwdziałając zewnętrznej zmianie).
- Jeżeli $V_{\text{prod}} > V_{\text{substr}}$, to **zmniejszanie ciśnienia** przesuwają reakcję **na korzyść produktów**.

44

Reguła przekory

- Dodawanie jednego z substratów zwiększa stopień przereagowania drugiego substratu. Jednak w przypadku gazowych reakcji dodanie zbyt dużego nadmiaru substratu może dać odwrotny skutek przez efekt rozcieńczenia (względne ciśnienie drugiego substratu na tyle się zmniejszy, że równowaga z tego powodu znacznie przesunie się w stronę substratów, aż ten efekt znacznie przeważać).
- Dodanie do reakcji gazu niebiorącego udziału w reakcji (np. argon w reakcji azotu i wodoru) powoduje mniejszą szansę reagentów na „spotkanie się” w przestrzeni i zmniejsza nie tylko szybkość reakcji, ale i przesuwają równowagę w stronę substratów (powoduje zmniejszenie ciśnienia reagentów).

45

Kataliza raz jeszcze

- Katalizator (oprócz tego, że zmienia mechanizm reakcji) zmienia szybkość reakcji w obie strony w takim samym stopniu. Katalizator nie wpływa więc na równowagę osiąganą na końcu, a jedynie przyspiesza jej osiągnięcie.
- Ilość katalizatora nie ma więc wpływu na równowagę, ale ma wpływ na przyspieszenie reakcji (zwiększając ilość wolnych miejsc aktywnych na powierzchni zwiększamy ilość biegnących w danym momencie reakcji jednostkowych, a więc przyspieszamy proces).

46

Reguła przekory – zastosowania

W praktyce wykorzystuje się regułę przekory aby zmaksymalizować wydajność reakcji. Poprzez odbieranie produktu uzyskujemy wyższy stopień przereagowania substratów a poprzez użycie większej ilości jednego z substratów (najlepiej tańszego) uzyskujemy więcej produktów (lepsze wykorzystanie droższego substratu).

47

Reguła przekory – zastosowania

- Tak samo dąży się do uzyskiwania produktów w wyniku reakcji endotermicznych – gdzie o zwiększeniu wydajności decyduje podgrzewanie. Czemu? Otóż podgrzewanie kosztuje mniej niż chłodzenie (ok. 3 razy mniej – wynika to z orientacyjnego stosunku wydajności energetycznej urządzeń chłodniczych i grzejnych).
- Reakcje, w wyniku których zmniejsza się ilość moli reagentów gazowych ($V_{\text{substr}} > V_{\text{prod}}$), prowadzi się pod zwiększonym ciśnieniem.

48