

Jednak w niskiej temperaturze reakcje chemiczne przebiegają znacznie wolniej niż w wysokiej. Dlatego też, ze względów praktycznych, syntezy amoniaku w przemyśle dokonuje się w wyższych temperaturach (choć to przesunęło stan równowagi w kierunku mniejszego stężenia amoniaku) i przyspiesza ją dodatkowo za pomocą katalizatora. Wskazuje to wyraźnie, że przy projektowaniu procesów przemysłowych czynniki ekonomiczne (skrócenie czasu reakcji) mogą być ważniejsze, niż przewidziana teoretycznie w niskich temperaturach większa wydajność procesu.

1.11. Kinetyka chemiczna

1.11.1. Pojęcie szybkości reakcji chemicznej

Kinetyka chemiczna zajmuje się badaniem szybkości reakcji oraz ustalaniem ich mechanizmu, tzn. drogi od substratów do produktów.

Szybkość reakcji chemicznej można definiować w różny sposób. Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) zaleciła w 1968 roku, aby szybkość reakcji chemicznej określać jako pochodną liczby postępu reakcji względem czasu

$$r = \frac{d\xi}{dt} \quad (1.140)$$

Ponieważ

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (1.141)$$

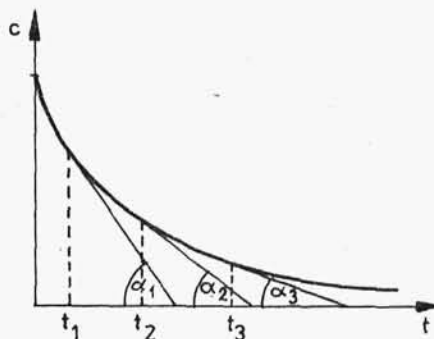
więc

$$r = \frac{dn_i}{\nu_i dt} \quad (1.142)$$

Tak określona szybkość reakcji chemicznej jest zawsze wielkością dodatnią, niezależną od wyboru substancji "i", ponieważ dla produktów $dn_i > 0$ i $\nu_i > 0$, a dla substratów $dn_i < 0$ i $\nu_i < 0$.

Nie zależy ona również od warunków prowadzenia reakcji, tzn., czy reakcje prowadzimy w sposób ciągły lub periodyczny, czy objętość i ciśnienie zmieniają się z czasem albo czy są stałe.

W praktyce szybkość reakcji chemicznej określa się zmianą stężenia reagujących substancji w jednostce czasu. Rzeczywista szybkość reakcji w danej chwili jest pochodną stężenia względem czasu, a więc tangensem kąta, jaki tworzy z osią od-

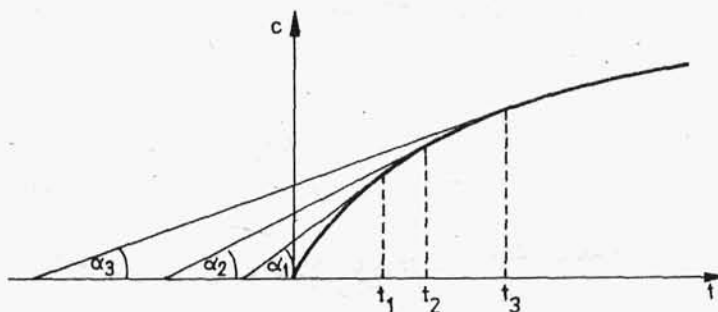


Rys.1.34

ciętych styczna do krzywej zmiany stężenia bądź substratów (rys.1.34), bądź produktów (rys.1.35).

$$r = - \frac{dc_S}{dt} = \frac{dc_P}{dt} \quad (1.143)$$

Jak widać z rysunków, gdy $t_2 > t_1$, to $\tan \alpha_2 < \tan \alpha_1$, a więc z upływem czasu szybkość reakcji chemicznej maleje.



Rys.1.35

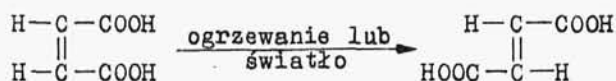
1.11.2. Cząsteczkowość i rząd reakcji

W większości reakcji chemicznych przemiana cząsteczek substratów w cząsteczki produktów nie jest procesem bezpośrednim,

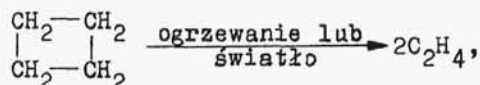
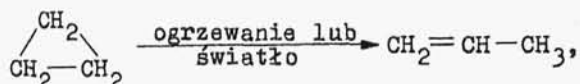
lecz składa się z szeregu etapów. Każdy z tych etapów można traktować jako oddzielną reakcję chemiczną ze swoimi substratami i produktami. Reakcje te nazywane są elementarnymi. Jako substraty i produkty reakcji elementarnych mogą występować różne indywidua molekularne¹⁾. W elementarnym akcie chemicznym może brać udział różna liczba indywiduów molekularnych. Reakcje, w których uczestniczy jeden, dwa lub trzy indywidua molekularne, nazywane są odpowiednio reakcjami jednocząsteczkowymi, dwucząsteczkowymi oraz trójąsteczkowymi. Najpospolitsze w chemii są reakcje dwucząsteczkowe. Istnieją także liczne reakcje jednocząsteczkowe i - bardzo rzadkie - trójąsteczkowe. Reakcji o wyższej cząsteczkowości nie znamy, co wiąże się ze znikomym prawdopodobieństwem jednoczesnego zderzenia większej liczby indywiduów molekularnych.

Do reakcji jednocząsteczkowych należą:

- a) reakcje izomeryzacji ($A \rightarrow B$), np.:
- izomeryzacja kwasu cis-butenodiowego (maleinowego) do kwasu trans-butenodiowego (fumarowego)



- przemiana cyklopropanu do propenu (propylenu) i cyklobutanu do etenu (etylenu)

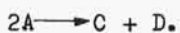
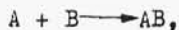


- b) reakcje rozkładu termicznego ($A \rightarrow B + C$), np. rozpad cząsteczki chlorku etylu na cząsteczkę etylenu i HCl

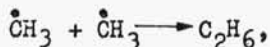
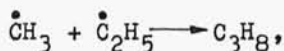
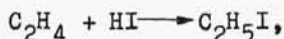


¹⁾ Przez indywiduum molekularne (molecular entity) rozumiemy jakikolwiek chemicznie lub izotopowo odróżnialny atom, cząsteczkę, jon albo rodnik, zdolny do istnienia jako samodzielna jednostka.

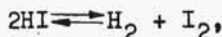
W reakcjach dwucząsteczkowych (bimolekularnych) możliwe są następujące przypadki



Te schematy reakcyjne są spełniane przez wiele reakcji, np.:

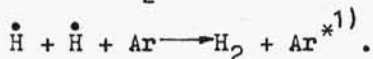
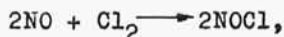
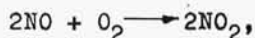


Dawniej, jako klasyczny przykład reakcji dwucząsteczkowej podawano reakcję rozpadu jodowodoru



ale Sullivan w 1959 roku udowodnił, że jest to w rzeczywistości reakcja łańcuchowa.

Znamy bardzo niewiele przykładów reakcji trójcząsteczkowych. Zalicza się do nich takie reakcje, jak:



Reakcje można klasyfikować albo na podstawie liczby bezpośrednio biorących w niej udział indywiduów molekularnych,

1) Ar^* - atom argonu, który odebrał część energii od cząsteczki wodoru.

albo też w sposób formalny na podstawie równań kinetycznych, które wiążą szybkość reakcji ze stężeniem. Zostały one sformułowane przez Harcourt'a i Essona w 1866 roku. Ścisłe z nimi jest związane pojęcie rzędowości reakcji. Terminem tym określa się sumę wykładników potęgowych, w których występują stężenia reagentów w równaniach kinetycznych. Rzędowość reakcji może być liczbą całkowitą lub ułamkową, może też być równa zeru. Pojęcie rzędowości dotyczy w zasadzie reakcji sumarycznej, a nie procesów elementarnych. Jednakże w szczególnych przypadkach, kiedy reakcja sumaryczna sprowadza się do jednej reakcji elementarnej, cząsteczkowość i rzędowość są jednakowe, a rząd takiej reakcji odpowiada sumie współczynników stechiometrycznych substratów.

Należy jednak podkreślić, że jeśli doświadczalnie wyznaczony rząd odpowiada stechiometrii danej reakcji, to można wprawdzie przypuszczać, iż mamy do czynienia z reakcją elementarną, jednakże nie jest to całkiem pewne bez dalszych badań, gdyż zgodność taka może zaistnieć przypadkowo. O rzędowości reakcji w reakcjach złożonych decyduje bowiem zwykle najwolniejsza reakcja elementarna.

Poniżej przedstawiono rozważania na temat rzędowości reakcji. Dotyczą one reakcji nieodwracalnych, które przebiegają aż do wyczerpania substratów.

Reakcję pierwszego rzędu definiuje się jako reakcję, której szybkość jest proporcjonalna do stężenia substratu w potęgze pierwszej

$$r = -\frac{dc}{dt} = k c. \quad (1.144)$$

Po rozdzieleniu zmiennych i scałkowaniu otrzymujemy

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} [s^{-1}] \quad \text{lub} \quad c = c_0 e^{-kt}. \quad (1.145)$$

Często równanie powyższe piszemy w postaci

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} [s^{-1}], \quad (1.146)$$

gdzie stężenie substratu w danej chwili $a - x$ jest równe początkowemu stężeniu substratu a , pomniejszonemu o stężenie produktu x . Współczynnik k w równaniu kinetycznym,

określający szybkość reakcji w danej temperaturze, nazywany jest stałą szybkości reakcji.

Stała szybkości reakcji na równi z szybkością reakcji jest podstawową wielkością w kinetyce chemicznej. Zależy ona od temperatury oraz od rodzaju reakcji, a nie zależy od stężeń reagujących substancji. Stałe szybkości reakcji różnych rzędów różnią się wymiarami. Dla reakcji pierwszego rzędu stała k ma wymiar $[s^{-1}]$.

Właściwością reakcji pierwszego rzędu jest to, że w jednakowych odstępach czasu przereagowują jednakowe ułamki c_0/c substratu. Czas konieczny na to, aby przereagowała połowa substratu, nazywamy okresem połowicznej przemiany lub okresem połówkowym. Jest on charakterystyczny (tzn. stały) tylko dla reakcji pierwszego rzędu.

Podstawiając do równania (1.145) $c = c_0/2$, w wyniku przekształceń otrzymujemy

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (1.147)$$

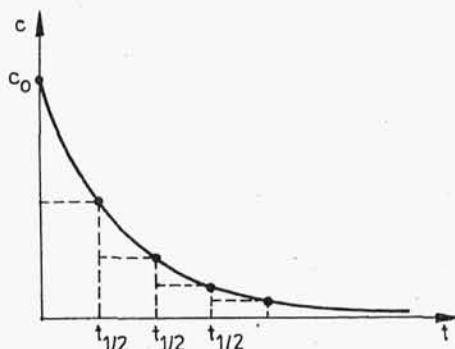
Dla reakcji pierwszego rzędu czas połówkowy nie zależy więc od stężenia początkowego substratu.

Zmianę stężenia substratów w funkcji czasu przedstawia rys. 1.36.

Zgodnie z danymi doświadczalnymi, reakcjami pierwszego rzędu są:

1. Elementarne reakcje jednocząsteczkowe w odpowiednich warunkach, które określa teoria zderzeń.

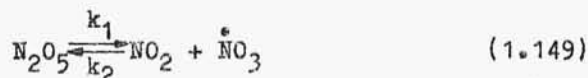
2. Reakcje złożone z kilku elementarnych reakcji, wśród których najpowolniejsza jest reakcja pierwszego rzędu, np. rozkład pięciotlenku azotu



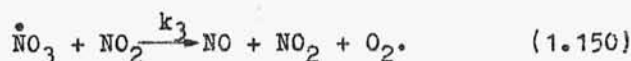
Rys. 1.36



Produktem przejściowym w tej reakcji jest rodnik $\dot{\text{NO}}_3$, który można zidentyfikować dzięki znanemu widmu w podczerwieni. Powstaje on w reakcji odwracalnej o dużej szybkości ustalania się stanu równowagi



i następnie reaguje powoli z NO_2



Wytworzony tlenek azotu w szybkiej reakcji z N_2O_5 daje produkt końcowy



Z dynamicznego charakteru równowagi reakcji rozkładu pięciotlenku azotu wynika, że

$$k_1[\text{N}_2\text{O}_5] = k_2[\text{NO}_2][\dot{\text{NO}}_3] \quad (1.152)$$

Stąd obliczamy stężenie $[\dot{\text{NO}}_3]$

$$[\dot{\text{NO}}_3] = \frac{k_1}{k_2} \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{NO}_2]} \quad (1.153)$$

Szybkość najwolniejszej reakcji jest proporcjonalna do stężenia substratów

$$r = k_3[\dot{\text{NO}}_3][\text{NO}_2] \quad (1.154)$$

Wstawiając do tego równania wartość $[\dot{\text{NO}}_3]$ otrzymujemy

$$r = \frac{k_1 k_3}{k_2} [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (1.155)$$

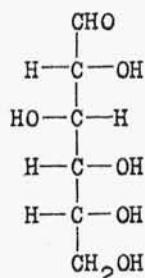
Z tego równania wynika, że reakcja powstawania NO jako najwolniejsza decyduje o tym, że szybkość całej reakcji jest proporcjonalna do stężenia N_2O_5 .

3. Do reakcji pierwszego rzędu zalicza się również przemiany promieniotwórcze, które nie są właściwymi reakcjami chemicznymi. np.

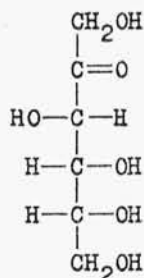


4. Reakcje w rzeczywistości dwuczasteczkowe, przebiegające jednak przy dużej nadmiarze jednego z reagentów, którego stężenie pozostaje praktycznie stałe w czasie reakcji. Należą tu np. reakcje hydrolizy estrów lub inwersji sacharozy. Reakcję inwersji sacharozy badał Wilhelmy już w 1850 roku. Była to pierwsza praca dotycząca kinetyki reakcji chemicznej. Systematyczne badania pozwoliły na wyciągnięcie przez Wilhelmy'ego wniosku, że szybkość tego procesu zależy wyłącznie od stężenia cukru.

Reakcja inwersji sacharozy przebiega z łatwo mierzalną szybkością tylko w roztworach kwaśnych, ponieważ jest katalizowana przez jony wodorowe. Sacharoza ulega hydrolizie pod wpływem wody rozpadając się na aldoheksosę - glukozę i ketoheksosę - fruktozę

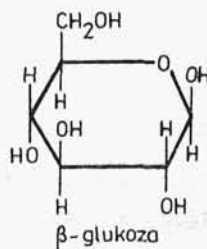
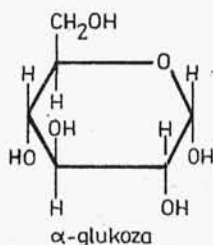


glukoza



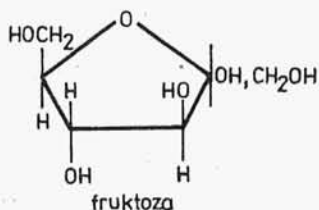
fruktoza

Łańcuchowa postać aldehydowa glukozy znajduje się w równowadze z postacią laktonową, przy czym istnieją dwie formy postaci laktonowej: α -glukoza i β -glukoza, które można wyodrębnić:

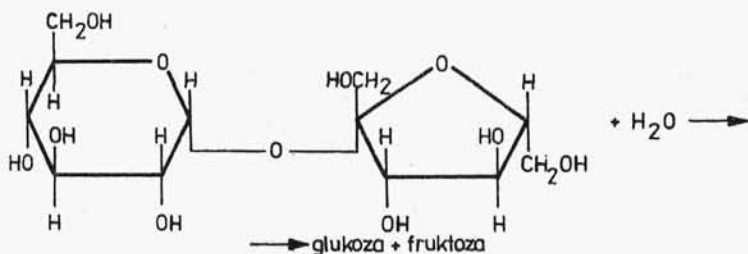


Skręcalność właściwa α -glukozy $[\alpha]_D^{20} = 110,1^\circ$, natomiast dla β -glukozy $[\alpha]_D^{20} = 19,3^\circ$. Roztwory wodne tych dwóch form osiągają jednak po pewnym czasie jednakową skręcalność właściwą, równą $52,76^\circ$. Zjawisko to nosi nazwę mutarotacji. Wartość końcowa skręcalności właściwej glukozy zależy od rozpuszczalnika. W etanolu 80% wag. wynosi $59,0^\circ$, a w etanolu bezwodnym $70,45^\circ$.

Nie wyodrębniono obu form postaci laktonowej fruktozy, jednak i ona ulega mutarotacji (początkowa skręcalność wynosi $-135,5^\circ$, zaś końcowa $-90,46^\circ$). Skręcalność właściwa fruktozy zależy również od rozpuszczalnika. W etanolu 80% wag. wynosi $-68,6^\circ$, w etanolu 95% $-52,5^\circ$, zaś w metanolu $-61,4^\circ$.



Reakcje inwersji można więc przedstawić następująco



W reakcji powyższej biorą udział dwa rodzaje cząsteczek i dlatego powinno jej odpowiadać równanie kinetyczne drugiego rzędu

$$r = k c_{\text{sach}} c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1.157)$$

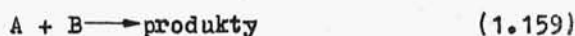
Ponieważ jednak w rozcieńczonych roztworach wodnych stężenie wody (będącej w bardzo dużym nadmiarze) można przyjąć za

staże (pomijając tę ilość wody, jaka bierze udział w reakcji), więc równanie poprzednie się upraszcza

$$r = \left(k c_{\text{H}_2\text{O}} \right) c_{\text{sach}} = k' c_{\text{sach}} \quad (1.158)$$

i otrzymujemy równanie kinetyczne pierwszego rzędu. Takie reakcje, w których bierze udział więcej niż jeden rodzaj cząsteczek, a które przebiegają jednak pozornie według równania reakcji pierwszego rzędu, nazywamy reakcjami pseudo-pierwszego rzędu.

Jeżeli reakcja przebiega według równania



i jeżeli stężenia początkowe obu substratów są sobie równe, wówczas otrzymujemy następujące równanie kinetyczne

$$-\frac{dc}{dt} = k c^2. \quad (1.160)$$

Po rozdzieleniu zmiennych

$$-\frac{dc}{c^2} = k t \quad (1.161)$$

całkujemy od $t = 0$ do t i od c_0 do c i otrzymujemy

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k t, \quad (1.162)$$

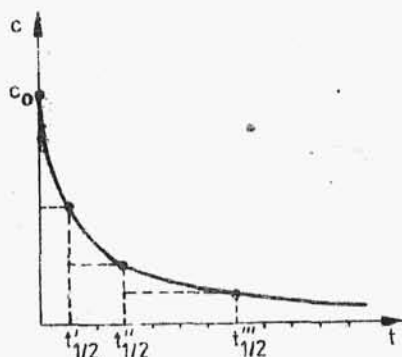
czyli

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right). \quad (1.163)$$

Miano stałej szybkości reakcji drugiego rzędu zależy od tego, w jakich jednostkach wyrażamy stężenie. Najczęściej stała k ma wymiar $[\text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$.

Okres połowicznej przemiany dla reakcji drugiego rzędu nie jest wielkością stałą jak w reakcji pierwszego rzędu, lecz jest odwrotnie proporcjonalny do stężenia początkowego substratu

$$t_{1/2} = \frac{1}{k c_0}. \quad (1.164)$$



Rys. 1.37

Na początku każdego kolejnego okresu $t_{1/2}$ stężenie jest oczywiście dwa razy mniejsze od stężenia na początku poprzedniego okresu $t_{1/2}$. W związku z tym, każdy kolejny czas połowicznej przemiany jest dwa razy dłuższy od poprzedniego. Zmianę stężenia w funkcji czasu przedstawia rys. 1.37.

Przykładem nieodwracalnej reakcji drugiego rzędu jest proces rozkładu NO_2



przewodzony pod niskim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze oraz hydroliza estrów w środowisku zasadowym



Równanie kinetyczne reakcji trzeciego rzędu przy jednakowych stężeniach początkowych trzech reagujących substratów ma postać

$$-\frac{dc}{dt} = k c^3. \quad (1.165)$$

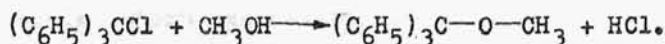
Po rozdzieleniu zmiennych i scałkowaniu otrzymujemy

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right). \quad (1.166)$$

Okres połowicznej przemiany jest odwrotnie proporcjonalny do kwadratu stężenia początkowego

$$t_{1/2} = \frac{3}{2k c_0^2}. \quad (1.167)$$

Dokładnie poznano zaledwie kilka reakcji trzeciego rzędu. Przykładem takiej reakcji jest reakcja trifenylochlorometanu z alkoholem metylowym



Reakcja ta zachodzi zgodnie z kinetyką reakcji trzeciego rzędu, gdyż w jej akcie elementarnym bierze udział jeszcze jedna cząsteczka CH_3OH , która spełnia rolę katalizatora. W rozpatrywanym przypadku brak jest odpowiedniości pomiędzy równaniem kinetycznym a równaniem stechiometrycznym.

Znane są również reakcje, których szybkość nie zależy od stężenia, ale jest określona przez jakiś inny czynnik. Może to być absorpcja światła w niektórych reakcjach fotochemicznych lub szybkość dyfuzji w pewnych reakcjach powierzchniowych. Reakcje takie nazywamy reakcjami zerowego rzędu i definiujemy dla nich następujące równanie kinetyczne

$$-\frac{dc}{dt} = k c^0 = k, \quad (1.168)$$

skąd po scałkowaniu

$$k = \frac{c_0 - c}{t}. \quad (1.169)$$

Okres połowicznej przemiany tych reakcji jest proporcjonalny do stężenia początkowego

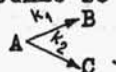
$$t_{1/2} = \frac{c_0}{2k}. \quad (1.170)$$

Równania kinetyczne zerowego rzędu występują również wtedy, gdy stężenie substratu nie zmienia się w czasie reakcji. Zachodzi to np. podczas biegu reakcji w roztworze nasyconym.

1.11.3. Reakcje złożone

Reakcja złożona składa się z kilku aktów elementarnych. Wśród najprostszych reakcji złożonych wyróżnia się reakcje równoległe, następcze, sprzężone i odwracalne.

Zachodzące jednocześnie reakcje równoległe mają wspólny substrat i przebiegają zgodnie ze schematem



Założmy, że obie reakcje są pierwszego rzędu. Wypadkowa szybkość przemiany substratu A równa jest sumie szybkości, z jaką tworzą się produkty B i C

$$\frac{-dc_A}{dt} = k_1 c_A + k_2 c_A = (k_1 + k_2) c_A. \quad (1.171)$$

Po scałkowaniu otrzymujemy

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{0A}}{c_A}. \quad (1.172)$$

Aby znaleźć oddzielnie wartości k_1 i k_2 , musimy dysponować jeszcze jednym równaniem. Równanie to otrzymamy wyrażając stężenia produktów w funkcji czasu

$$dc_B = k_1 c_A dt, \quad (1.173)$$

$$dc_C = k_2 c_A dt. \quad (1.174)$$

Stężenie c_A wyznaczamy z równania (1.172)

$$c_A = c_{0A} e^{-(k_1+k_2)t} \quad (1.175)$$

Po podstawieniu tego wyrażenia do równań (1.173) i (1.174) i scałkowaniu otrzymujemy

$$c_B = \frac{k_1 c_{0A}}{k_1 + k_2} \left[1 - e^{-(k_1+k_2)t} \right], \quad (1.176)$$

$$c_C = \frac{k_2 c_{0A}}{k_1 + k_2} \left[1 - e^{-(k_1+k_2)t} \right]. \quad (1.177)$$

Dzieląc te równania stronami mamy

$$\frac{c_B}{c_C} = \frac{k_1}{k_2} = k'. \quad (1.178)$$

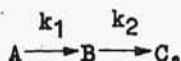
Wyznaczając doświadczalnie c_B i c_C po określonym czasie można obliczyć k_1 i k_2

$$k_1 = \frac{k'}{t(k' + 1)} \ln \frac{c_{oA}}{c_A}, \quad (1.179)$$

$$k_2 = \frac{1}{t(k' + 1)} \ln \frac{c_{oA}}{c_A}. \quad (1.180)$$

Przykładem reakcji równoległych jest jednoczesne powstawanie o-, m- i p-nitrofenolu podczas nitrowania fenolu w roztworze kwasu octowego. Ze względu na stosowanie w dużym nadmiarze kwasu azotowego, wszystkie trzy reakcje przebiegają jako reakcje pierwszego rzędu.

Reakcje chemiczne zachodzą bardzo często w kilku etapach, w których powstaje jeden lub kilka produktów pośrednich. Jeżeli różnica ich szybkości jest duża, decyduje etap najwolniejszy. Gdy poszczególne etapy przebiegają z szybkościami porównywalnymi, to reakcje takie nazywamy następczymi. Rozpatrzmy najprostszy przypadek reakcji następczych, w którym oba etapy są pierwszego rzędu



Jeżeli podobnie jak poprzednio stężenie początkowe substancji A oznaczymy symbolem c_{oA} , a stężenie substancji A, B i C w chwili t symbolami c_A , c_B i c_C , to w dowolnym momencie musi być spełniona zależność

$$c_A + c_B + c_C = c_{oA}. \quad (1.181)$$

Szybkość przemiany substancji A określa równanie (1.143)

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A = k_1 c_{oA} e^{-k_1 t}. \quad (1.182)$$

Szybkość gromadzenia się produktu pośredniego B równa się różnicy szybkości jego powstawania z substratu A i przekształcania w końcowy produkt C

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B = k_1 c_{oA} e^{-k_1 t} - k_2 c_B. \quad (1.183)$$

Po przekształceniu otrzymujemy

$$\frac{dc_B}{dt} + k_2 c_B = k_1 c_{oA} e^{-k_1 t}. \quad (1.184)$$

Jest to równanie różniczkowe liniowe pierwszego rzędu, typu

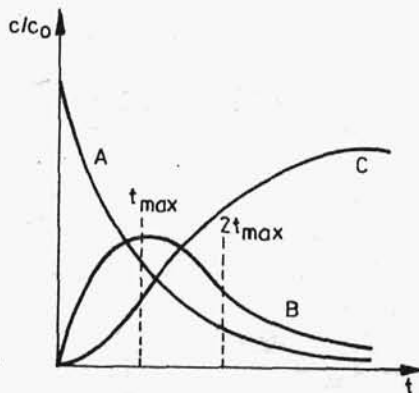
$$\frac{dy}{dx} + Py = Q(x), \quad (1.185)$$

które można rozwiązać mnożąc je przez czynnik całkujący lub stosując metodę wariacji dowolnej zmiennej Lagrange'a. Otrzymujemy wówczas

$$c_B = \frac{k_1 c_{oA}}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right). \quad (1.186)$$

Mając stężenia c_A i c_B w momencie t możemy wyznaczyć c_C

$$c_C = c_{oA} \left[1 - \frac{1}{k_2 - k_1} \left(k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t} \right) \right]. \quad (1.187)$$



Rys.1.38

Na rys.1.38 przedstawiono zależność stężeń wszystkich trzech substancji od czasu. Stężenie A maleje wykładniczo zgodnie ze wzorem (1.145). Stężenie B początkowo wzrasta, przechodzi przez maksimum, po czym stale maleje. Stężenie B osiąga maksimum, gdy szybkość jego tworzenia staje się równa szybkości jego rozkładu, tzn. gdy $dc_B/dt = 0$. Czas t_{\max} wynosi

$$t_{\max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad (1.188)$$

Po upływie czasu $2t_{\max}$ występuje na krzywej punkt przebiegania.

Krzywa obrazująca zmiany c_C wznosi się na samym początku reakcji powoli, a później szybciej. W momencie odpowiadającym maksimum krzywej c_B krzywa c_C ma punkt przegięcia.

W przypadku granicznym, gdy $k_1 \ll k_2$ produkt przejściowy B jest wówczas nietrwały, a jego stężenie stale bardzo małe. Przyrównując wyrażenie (1.183) do zera otrzymujemy

$$c_B = \frac{k_1 c_A}{k_2} \quad (1.189)$$

oraz

$$\frac{dc}{dt} = k_1 c_{OA} e^{-k_1 t}, \quad (1.190)$$

ponieważ iloczyn $k_2 c_B$ oznacza szybkość tworzenia produktu C, Po scałkowaniu otrzymujemy

$$c_C = c_{OA} (1 - e^{-k_1 t}). \quad (1.191)$$

Stężenie c_C zmienia się z czasem w taki sposób, jak dla reakcji pierwszego rzędu.

Z równania (1.189) wynika, że stosunek stężeń A i B jest stały i wynosi

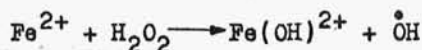
$$\frac{c_B}{c_A} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{t_{1/2,2}}{t_{1/2,1}}. \quad (1.192)$$

W drugim skrajnym przypadku, gdy $k_1 \gg k_2$ początkowo zachodzi tylko reakcja $A \xrightarrow{k_1} B$. Dopiero gdy c_B osiągnie znaczną wartość, c_A zaś będzie bliskie zeru, szybkość powstawania reagenta C zaczyna rosnąć, a stężenie reagenta B maleć. Cały proces należy więc traktować jak dwa odrębne procesy.

Zjawisko polegające na tym, że samorzutna reakcja chemiczna zachodząca w danym układzie wywołuje (indukuje) zajście drugiej reakcji, która przy braku tej pierwszej nie zachodzi, nazywamy indukcją chemiczną. Dwie reakcje, z których pierwsza wywołuje bieg drugiej, nazywamy reakcjami sprzężonymi. Reagent pierwszej reakcji, powodujący zajście drugiej reakcji, nazywamy induktorem. Induktor nie jest katalizatorem, bowiem biorąc udział w reakcji zużywa się.

Indukcja chemiczna możliwa jest tylko wówczas, gdy obie reakcje są reakcjami złożonymi, tj. składają się z kilku etapów elementarnych. Reakcja elementarna nie może być indukowana inną reakcją.

Zjawisko indukcji chemicznej tłumaczy się tym, że obie reakcje sprzężone mają wspólne produkty przejściowe. Na przykład benzen i wodny roztwór nadtlenu wodoru nie reagują ze sobą. Po dodaniu do tego układu roztworu soli dwuwartościowego żelaza następuje utlenianie jonów Fe^{2+} do Fe^{3+} oraz jednocześnie utlenianie benzenu do fenolu i difenylu. Przyczyną tego jest fakt, że w trakcie reakcji H_2O_2 z jonami Fe^{2+} tworzą się wolne rodniki $\dot{\text{O}}\text{H}$



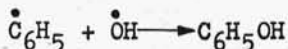
które reagują z następnymi jonami Fe^{2+}



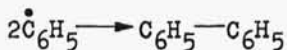
W obecności benzenu wolne rodniki $\dot{\text{O}}\text{H}$ mogą również reagować z benzenem



Powstające w tej reakcji wolne rodniki fenylowe mogą łączyć się z $\dot{\text{O}}\text{H}$ dając fenol



lub łączyć się ze sobą dając difenyl



Induktorem tej reakcji jest jon Fe^{2+} .

Reakcje sprzężone mają szczególne znaczenie w biologii. Synteza wielu ważnych składników komórki (w tym również białek i kwasów nukleinowych) zachodzi ze wzrostem energii Gibbsa. W związku z tym, procesy te sprzęgają się z reakcjami, które zachodząc ze spadkiem energii Gibbsa stanowią dla nich źródło energii.

Rozpatrzmy obecnie reakcje, w których nie można zaniedbać procesu odtwarzania substratów przez reagujące ze sobą

produkty. W najprostszym przypadku obie reakcje przebiegające w przeciwnych kierunkach są reakcjami pierwszego rzędu, a cały proces można przedstawić schematem



przy czym stała równowagi tego procesu wynosi

$$K = \frac{c_B}{c_A} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (1.193)$$

Jeżeli stężenie początkowe substancji A równe jest c_{0A} , a substancji B równe zeru, to po czasie t stężenie substancji A wynosi $(c_{0A} - c_B)$ a stężenie substancji B wynosi c_B .

Wypadkową szybkość reakcji można zatem wyrazić równaniem

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1(c_{0A} - c_B) - k_2 c_B. \quad (1.194)$$

Równanie to można przekształcić, podstawiając $k_2 = k_1/K$

$$\frac{dc_B}{K c_{0A} - c_B(K + 1)} = \frac{k_1}{K} dt. \quad (1.195)$$

Po scałkowaniu otrzymujemy

$$k_1 = \frac{K}{t(K + 1)} \ln \frac{K c_{0A}}{K c_{0A} - (K + 1)c_B}, \quad (1.196)$$

$$k_2 = \frac{1}{t(K + 1)} \ln \frac{K c_{0A}}{K c_{0A} - (K + 1)c_B}. \quad (1.197)$$

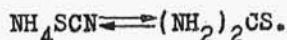
Oznaczając stężenie równowagowe substancji B przez c_{rB} można na podstawie warunku równowagi

$$k_1(c_{0A} - c_{rB}) = k_2 c_{rB} \quad (1.198)$$

wyznaczyć c_{rB}

$$c_{rB} = \frac{K c_{0A}}{K + 1}. \quad (1.199)$$

Do reakcji odwracalnych pierwszego rzędu należą różnorodne reakcje izomeryzacji i przegrupowań wewnątrzcząsteczkowych, np. przemiana rodanku amonowego w tiomocznik



Jeżeli w reakcjach odwracalnych co najmniej jeden z etapów (reakcja wprost lub reakcja odwrotna) jest drugiego rzędu, wtedy reakcję nazywamy reakcją odwracalną drugiego rzędu. Wszystkie możliwe przypadki reakcji odwracalnych drugiego rzędu są pod względem kinetycznym analogiczne, tylko równania, które je opisują, są bardziej skomplikowane od równań przedstawionych dla reakcji odwracalnych pierwszego rzędu.

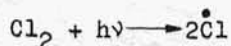
1.1.4. Reakcje łańcuchowe

Szczególnym rodzajem reakcji następnych są reakcje łańcuchowe. Polegają one na tym, że w wyniku kilku elementarnych reakcji następnych, które zachodzą zawsze przy współudziale wolnych rodników, (tzn. wolnych atomów lub grup atomów z niesparowanym elektronem), zostaje nie tylko wytworzony produkt, lecz również odtworzony rodnik zapoczątkowujący taki sam następny cykl.

Rodniki powstają najczęściej w wyniku rozerwania wiązania atomowego. Ich reaktywność jest proporcjonalna do nakładu energii koniecznej do rozerwania wspomnianego wiązania.

Dowolna reakcja łańcuchowa składa się z trzech podstawowych etapów: zapoczątkowanie (inicjacja), rozwijanie (propagacja) i przerywanie (terminacja) łańcucha.

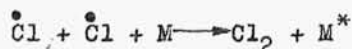
Inicjowaniem łańcucha nazywamy taki etap reakcji, w którym powstają wolne rodniki. Na przykład w syntezie HCl może to być fotochemiczny rozkład cząsteczki Cl_2 zachodzący pod wpływem promieniowania o długości fali krótszej od 478,5 nm



W etapie rozwijania łańcucha tworzą się produkty reakcji i zostają odtworzone wolne rodniki



Łańcuchy mogłyby się rozwijać aż do całkowitego wyczerpania substratów, gdyby nie reakcje przerywające łańcuch, które powstają przez rekombinację atomów w wyniku potrójnych zderzeń



lub pod niskim ciśnieniem - wskutek adsorpcji $\dot{\text{H}}$ i $\dot{\text{Cl}}$ na ściankach naczynia, gdzie zachodzi rekombinacja rodników. Na skutek przerywania łańcuchy mają skończoną długość. Przez długość łańcucha rozumiemy średnią liczbę reakcji, które zachodzą pod wpływem jednego rodnika inicjującego. Długość łańcucha jest równa stosunkowi szybkości reakcji do szybkości reakcji inicjującej lub stosunkowi prawdopodobieństwa rozwijania łańcucha $1-p$ do prawdopodobieństwa przerywania łańcucha p

$$L = \frac{\left(\frac{dc_{\text{HCl}}}{dt}\right)}{2 \left(\frac{dc_{\dot{\text{Cl}}}}{dt}\right)} = \frac{1-p}{p} \quad (1.200)$$

Ze wzoru (1.200) wynika, że szybkość reakcji łańcuchowej równa jest iloczynowi szybkości reakcji inicjowania i długości łańcucha. W przypadku syntezy HCl długość łańcucha może osiągnąć wartość 10^6 .

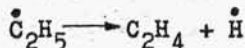
Innym przykładem reakcji łańcuchowej może być reakcja rozkładu termicznego etanu. W cząsteczce etanu ulega rozerwaniu wiązanie C—C, co prowadzi do powstania dwóch wolnych rodników $\dot{\text{CH}}_3$



Rodnik $\dot{\text{CH}}_3$ odrywa atom wodoru od cząsteczki etanu, w wyniku czego tworzy się metan i rodnik $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$



Rodnik $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ rozpada się na cząsteczkę etylenu i atom $\dot{\text{H}}$



Atom $\dot{\text{H}}$ reaguje z kolejną cząsteczką etanu



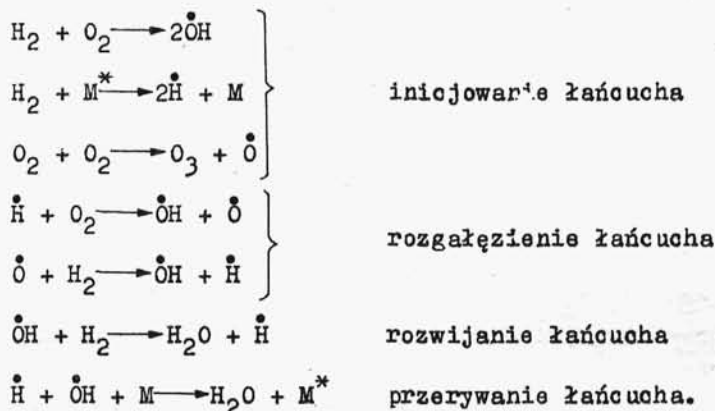
Dwie ostatnie reakcje obrazują rozwijanie łańcucha.

Reakcje łańcuchowe dzielimy na dwie grupy:

1) reakcje o łańcuchu prostym, w których podczas rozwijania łańcucha powstaje tyle rodników, ile jest zużywanych.

Dzięki temu w układzie ustala się stan stacjonarny,

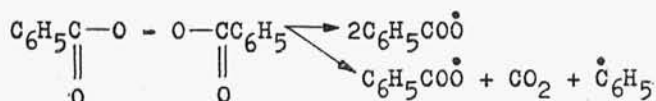
2) reakcje o łańcuchu rozgałęzionym. W tym przypadku w wyniku aktu elementarnego, nazywanego rozgałęzieniem łańcucha, powstaje dwa lub więcej rodników, z których każdy rozpoczyna nowy łańcuch. Przykładem rozgałęzionej reakcji łańcuchowej jest utlenianie wodoru w temperaturze ok. 770 K (500°C). Na proces ten składają się następujące reakcje



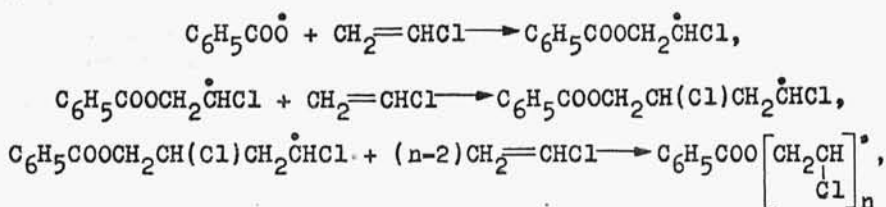
Szybkość takich reakcji jest bardzo duża, dlatego przebiegają one z reguły wybuchowo. Można zapobiec wybuchowemu przebiegowi reakcji przez stwarzanie warunków sprzyjających przerywaniu łańcucha. W tym celu np. dodaje się do benzyny tetraetylołów $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Przez rozkład tego związku w czasie pracy silnika powstają cząstki ołowiu lub tlenku ołowianego, na których zachodzi przerywanie łańcuchów reakcji wybuchowego spalania węglowodorów. Dzięki temu unika się tzw. "stukania" w silniku benzynowym.

Szczególnym rodzajem reakcji łańcuchowych są reakcje polimeryzacji, w wyniku których tworzą się związki wielkoczą-

steczkowe. Mechanizm tych reakcji różni się od mechanizmu zwykłych reakcji łańcuchowych tym, że w czasie rozwijania łańcucha nie tworzy się rodnik, który zapoczątkowuje reakcję, lecz rodnik o większej masie molowej. Pierwotne wolne rodniki otrzymuje się przez wprowadzenie do układu domieszki związków zwanych inicjatorami łańcucha, które charakteryzują się łatwością przechodzenia w wolne rodniki, np. nadutlenek dibenzoilowy



Przykładem tego rodzaju reakcji jest reakcja polimeryzacji chloroetenu (chlorku winylu) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ zapoczątkowana nadutlenkiem benzoilowym. Inicjatorami polimeryzacji są oba rodniki: benzoilowy i fenylowy. W przypadku działania rodnika benzoilowego otrzymujemy



gdzie stopień polimeryzacji n może osiągać wartości rzędu tysiąca.

1.11.5. Kataliza

Już w roku 1836 Berzelius zwrócił uwagę na fakt, że szybkość wielu reakcji ulega zmianie pod wpływem niewielkich ilości substancji obcych, nie występujących w równaniu stechiometrycznym reakcji.

Zjawisko to nazywamy katalizą, a substancja przyspieszająca reakcję chemiczną i pozostająca po zakończeniu reakcji w początkowym stanie i ilości nazywana jest katalizatorem danej reakcji chemicznej. Niezmiennosć stanu i ilości kataliza-