

Kinētika

Ritums Cepītis

Ievads

Dotai reakcijai $\alpha A + \beta B \longrightarrow \gamma C + \delta D$ lai saistītu vielu patērēšanās/rašanās ātrumus ar reakcijas ātrumu izmanto sekojošo sakarību:

$$r = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt} \quad (1)$$

Kur mīnus zīmes pie reaģentiem norāda, ka viela patērējās, bet pozitīvās zīmes produktiem, ka rodas. Apzīmējums $\frac{d[X]}{dt}$ tiek izmantots, lai norādītu attiecīgās vielas maiņas ātrumu r_X . Reakcijas ātruma mērvienības ir koncentrācija dalīta ar laika vienību, kas parasti ūdens šķīdumos ir $\frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}}$ jeb M s^{-1} , bet piemēram gāzēs, kur koncentrācija tiek izteikta ar spiedienu, iespējama mērvienība ir torr s^{-1} .

Reakciju ātruma atkarība no vielu koncentrācijas tiek noteikta eksperimentāli un var tik rakstīta kā proporcionālitate:

$$r = k[A]^a[B]^b[C]^c[D]^d \quad (2)$$

kur k ir proporcionālitate konstante (saukta reakcijas ātruma konstante) un a, b, c, d ir attiecīgi reakcijas pakāpes attiecībā pret vielām A, B, C, D; kāpinātāju summu $a + b + c + d$ sauc par reakcijas kopējo pakāpi.

Kinētiskajos pētījumos mums parasti interesē kādas konkrētas vielas koncentrācija un tās izmaiņa laikā. Lai to ilustrētu izmantosim sekojošu reakciju: $A \longrightarrow B + C$.

Pieņemsim ka vēlamies noteikt A koncentrāciju pēc laika t , zinot, ka sākotnējā koncentrācija ir $[A]_0$. Reakcijas pakāpe attiecībā pret [A] nav vēl noteikta, un apzīmējam to kā a (vienkāršības pēc pašlaik pieņemsim, ka ātrums nav atkarīgs no B un C koncentrācijām). Izmantojot (1) iegūstam $r = -\frac{d[A]}{dt}$ un (2) iegūstam $r = k[A]^a$. Salīdzinot abas izteiksmes iegūstam:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^a \quad (3)$$

Iegūto vienādojumu sauc par diferenciālvienādojumu un tā atrisinājumi ir atkarīgi no a . Biežāk sastopamās a vērtības ir 0, 1 vai 2, un attiecīgi reakcijas sauc par nultās, pirmās vai otrās pakāpes reakcijām.

Reakciju pakāpes ne obligāti ir veseli skaitļi un triviāli nosakāmi, piemēram:

$$r = \frac{k_a[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{\text{Br}_2 + k_b[\text{HBr}]}$$

reakcijas pakāpe ir nosakāma tikai pret H_2 , un kopējā reakcijas pakāpe nav definēta.

Nultās pakāpes reakcijas

Ievietojot vienādojumā (3) $a = 0$ iegūstam $\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^0 = -k$, tādējādi redzams, ka reakcijas ātrums nav atkarīgs no vielas koncentrācijas un ir laikā nemainīgs.

Iegūto vienādojumu var atrisināt sekojoši:

$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &= -k \mid \text{pareizinam ar } dt \\ d[A] &= -kdt \mid \text{integrējam abas puses} \\ \int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] &= - \int_0^t kdt \\ [A]_t - [A]_0 &= -kt \\ [A]_t &= [A]_0 - kt\end{aligned}\quad (4)$$

Kur $[A]_0$ ir sākotnējā koncentrācija un $[A]_t$ koncentrācija pēc laika t . (Izvedumā neizbēgami tiek izmantota integrēšana, un ja tā vēl nav pazīstama, pieņemiet rezultātu (4) kā dotu).

Kā redzams, esam ieguvuši sakarību, kuru varam izmantot lai atrastu vielas koncentrāciju jebkurā laikā atkarībā no sākotnējās vielas A koncentrācijas [(4)].

Kā svarīgs reakciju raksturojošs lielums bieži tiek izmantots reakcijas pusperiods ($t_{\frac{1}{2}}$), kurš tiek definēts, kā laiks, kurā vielas koncentrācija samazinās par pusi ($[A]_t = \frac{1}{2}[A]_0$).

Izmantojot (4) viegli var noteikt, ka nultās pakāpes reakcijai:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k}\quad (5)$$

Pirmās pakāpes reakcijas

Ievietojot vienādojumā (3) $a = 1$ iegūstam $\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$, tādējādi redzams, ka pirmās pakāpes reakcijai ātrums ir tieši proporcionāls vielas koncentrācijai. Bieži sastopams šādu reakciju veids ir kodolsabrukšanas reakcijas (skatīt piemērus).

Līdzīgi kā nultās pakāpes reakcijas šo vienādojumu var atrisināt:

$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &= -k[A] \mid \text{pareizinam ar } \frac{dt}{[A]} \\ \frac{d[A]}{[A]} &= -kdt \mid \text{integrējam abas puses} \\ \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} &= - \int_0^t kdt \\ \ln([A]_t) - \ln([A]_0) &= -kt\end{aligned}$$

ko pārveidojot ērtākā formā (izmantojot logaritmu īpašības) iegūstam:

$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-kt}\quad (6)$$

Un attiecīgi pusperiods ir (pārbaudīt izteiksmi atstāts kā uzdevums):

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}\quad (7)$$

redzams, ka pusperiods nav atkarīgs no vielas koncentrācijas, kas ir pirmās pakāpes svarīga īpašība. Šīs īpašības dēļ, piemēram, kodolsabrukšanas reakciju ātrumi tiek uzdoti ar pusperiodu, jo tas paliek nemainīgs visā sabrukšanas laikā.

Otrās pakāpes reakcijas

Ievietojot vienādojumā (3) $a = 2$ iegūstam $\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$.

Līdzīgi kā iepriekš šo vienādojumu var atrisināt, lai iegūtu (pārbaudīt kā uzdevumu):

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (8)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{[A] \cdot k} \quad (9)$$

Pseido-pirmās pakāpes reakcijas

Apskatīsim citu reakciju, $A + B \longrightarrow C$, kur pieņemsim, ka reakcija pret A ir pirmās pakāpes, bet nezināma pret B, ko apzīmēsim ar b . Tādējādi C veidošanās ātrumu varam rakstīt kā $\frac{d[C]}{dt} = k[A][B]^b$. Iegūto vienādojumu nav triviāli atrisināt, tāpēc lai pētītu reakciju attiecībā pret vielu A tiek izmantota sekojoša metode: veic reakciju apstākļos kur $[B] \gg [A]$, tādējādi nodrošinot, ka reakcijas gaitā $[B]$ ir apmēram nemainīga. Lielums $k[B]^b$ ir reakcijas gaitā konstants un tiek apzīmēts ar k_{obs} , un saukts par pseido-pirmās reakcijas ātruma konstanti, jo kā redzams, ātruma vienādojums pārveidojas formā

$$\frac{d[C]}{dt} = k_{obs}[A] \quad (10)$$

redzams, ka šajā gadījumā reakcija atkal ir pirmās pakāpes pret A un varam izmantot vienādojumus (6) un (7). Ja mums tomēr interesē pašas reakcijas ātruma konstate, tā atrodama ar esošo saistību

$$k_{obs} = k[B]^b \quad (11)$$

Turpretīm, ja izvēlamies vielu A lielā pārākumā ($[A] \gg [B]$) apzīmējot $k'_{obs} = k[A]$ iegūstam $\frac{d[C]}{dt} = k'_{obs}[B]^b$, kas raksturo b'tās pakāpes reakciju attiecībā pret B, ko varam izmantot, lai noteiktu reakcijas pakāpi attiecībā pret B.

Arrēniusa vienādojums

Lai arī reakcijas ātruma konstanti, sauc par konstanti, tā joprojām ir atkarīga no temperatūras un kinētiskajos pētījumos tas ir nozīmīgs faktors. Lai šo atkarību pētītu, ieviešam reakciju raksturojošu faktoru - aktivācijas enerģija, ar apzīmējumu E_a , kas raksturo minimālo enerģiju, pie kuras molekulu sadursme noved pie produktiem. Formāli tā tiek definēta ar vienādojumu:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

taču praktiski ērtāka ir šī vienādojuma integrētā forma

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (12)$$

jeb

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (13)$$

kur A tiek saukts par pre-eksponenciālo faktoru, kas principā ir integrēšanas konstante. Fizikāli to var interpretēt kā reakcijas ātruma konstanti pie bezgalīgi lielas temperatūras,

jo kā redzams limitā $T \rightarrow \infty$, $k \rightarrow A$.

Aktivācijas enerģiju eksperimentāli nosaka izmērot reakcijas ātruma konstanti pie dažādām temperatūrām, uzzīmējot grafiski atkarību starp $\ln k$ un $\frac{1}{T}$, un kā redzams no vienādojuma (12) tiek iegūta līnija ar virziena koeficientu $-\frac{E_a}{R}$. Papildus no krustpunkta ar y asi varam noteikt faktoru A .

Vienkāršotāk, ja zinām, ka pie temperatūras T_1 ātruma konstante ir k_1 , bet pie citas temperatūras T_2 ātruma konstante ir k_2 . Izmantojot vienādojumu (12) divas reizes iegūstam sistēmu:

$$\begin{cases} \ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A \\ \ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A \end{cases}$$

un atņemot otro vienādojumu no pirmā iegūstam:

$$\ln \left(\frac{k_1}{k_2} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (14)$$