

Ķīmisko reakciju kinētika

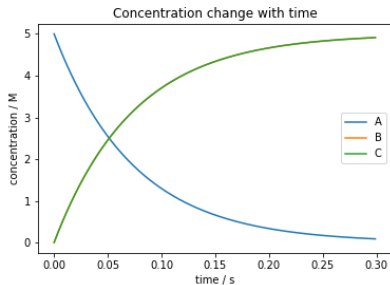
Ritums Cepītis

05.10.2019

Ķīmisko reakciju ātrumi

Vispārīgi reakcijas ātrums tiek definēts:

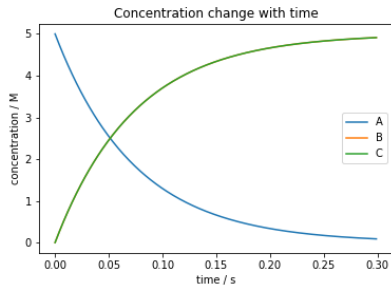
$$\bar{a}trums = \frac{[C]_{t_2} - [C]_{t_1}}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$



Kīmisko reakciju ātrumi

Praktiski noderīgāks ir *momentānais* ātrums:

$$r = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \left(\frac{[C]_{t_2} - [C]_{t_1}}{t_2 - t_1} \right) = \frac{d[C]}{dt}$$



Ātruma vienādojumi reakcijām

Vispārīgā gadījumā reakcijai $\alpha A \rightarrow \beta B + \gamma C$

Ātruma vienādojumi tiek definēti sekojoši

$$r = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt}$$

Aktīvo masu likums

Eksperimentāli ir noteikts, ka reakcijas ātrums ir atkarīgs no iesaistīto vielu koncentrācijas, ko *parasti* var izteikt ar sekojošu vienādojumu:

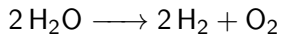
$$r = k * [A]^{\alpha} * [B]^{\beta} \dots$$

- r - reakcijas ātrums
- k - reakcijas ātruma konstante
- α, β, \dots - reakcijas pakāpes attiecībā pret A un B
- $\alpha + \beta + \dots$ - reakcijas kopējā pakāpe

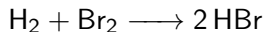
Reakcijas pakāpēm *nav* jābūt veseliem skaitļiem

Aktīvo masu likums; Piemēri

Noteiktie ātruma vienādojumi dažādām reakcijām.



$$r = k[\text{H}_2\text{O}]^2$$



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

Vienādojumu vienkāršošana dažādos gadījumos

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

Reakcijas sākumā

$$[\text{Br}_2] \gg k_b[\text{HBr}]$$

\therefore

$$r = k_a[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{-1/2}$$

Reakcijas beigās

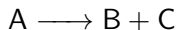
$$[\text{Br}_2] \ll k_b[\text{HBr}]$$

\therefore

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

Koncentrāciju atkarība no laika

Kā noskaidrot vielas A koncentrāciju laikā?



Izmantojot aktīvo masu likumu un reakcijas ātruma vienādojumu:

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

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

redzams, ka sakarība ir atkarīga no reakcijas pakāpes un konstantes.

Nultās un pirmās pakāpes reakcijas

Nultās pakāpes reakcijai:

$$\begin{aligned}k[A]^0 &= -\frac{d[A]}{dt} \\k &= -\frac{d[A]}{dt} \\-kdt &= d[A]\end{aligned}$$

$$-\int_{t=0}^{t=t} kdt = \int_{[A]=[A]_0}^{[A]=[A]_t} d[A]$$

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

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

Pirmās pakāpes reakcijai:

$$\begin{aligned}k[A] &= -\frac{d[A]}{dt} \\-kdt &= \frac{d[A]}{[A]}\end{aligned}$$

$$-\int_{t=0}^{t=t} kdt = \int_{[A]=[A]_0}^{[A]=[A]_t} \frac{d[A]}{[A]}$$

$$-kt = \ln[A]_t - \ln[A]_0$$

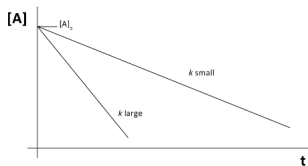
$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

Otrās pakāpes reakcija un $[A]$ atkarība no t grafiski

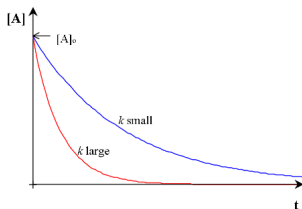
Otrās pakāpes reakcijai

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

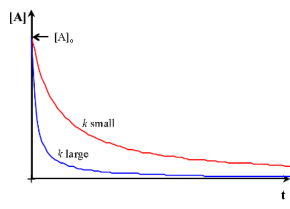
Nultās pakāpes



Pirmās pakāpes



Otrās pakāpes



Reakcijas ātruma konstantes mērvienības

Nultās pakāpes

$$r = k[A]^0$$

$$r = k$$

$$[k] = [r] = \text{M s}^{-1}$$

Pirmās pakāpes

$$r = k[A]$$

$$k = \frac{r}{[A]}$$

$$[k] = \frac{[r]}{\text{M}} = \text{s}^{-1}$$

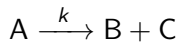
Otrās pakāpes

$$r = k[A]^2$$

$$k = \frac{r}{[A]^2}$$

$$[k] = \frac{[r]}{\text{M}^2} = \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$$

1. Uzdevums



Sākotnējā vielas A koncentrācija ir 5 M, noteikt cik ilgi notikusi reakcija, ja $[A] = 2.5$ M, un

- ① $k = 10 \text{ M s}^{-1}$
- ② $k = 15 \text{ s}^{-1}$
- ③ $k = 13 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Reakciju pusperiods atkarībā no pakāpes

Nultās pakāpes

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

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

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

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

Pirmās pakāpes

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

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 e^{-kt}$$

$$\frac{1}{2} = e^{-kt}$$

$$-\ln 2 = -kt$$

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

Otrās pakāpes

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

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

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

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

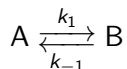
2. Uzdevums

^{131}I is a radioactive isotope of iodine (e^- emitter) used in nuclear medicine for analytical procedures to determine thyroid endocrine disorders by scintigraphy. The decay rate constant, k , of ^{131}I is $9.93 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

Questions:

- 1.1 Write the decay reaction of ^{131}I .
- 1.2 Calculate the half-life of ^{131}I expressed in days.
- 1.3 Calculate the time necessary (expressed in days) for a sample of ^{131}I to reduce its activity to 30 % of the original value.

Atgriezeniskās reakcijas



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B] = -\frac{d[B]}{dt}$$

līdzsvara gadījumā ātrums ir 0

$$-k_1[A]_{eq} + k_{-1}[B]_{eq} = 0$$

$$\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K$$

Ātruma konstantes atkarība no temperatūras

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,

Ātruma konstantes atkarība no temperatūras

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:

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

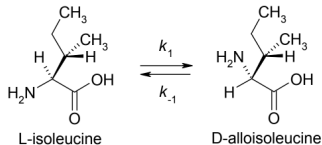
un atņemot otro vienādojumu no pirmā iegūstam:

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

3. Uzdevums

3.uzdevums. Izoleicīna datēšanas metode

Izoleicīna izomerizāciju pārakmeņojumos var izmantot, lai noteiktu parauga glabāšanas vidējo temperatūru.



20°C šīs reakcijas puslaiks ir 125000 gadi un tās aktivācijas enerģija ir 139.7 kJ/mol. Pēc ļoti ilga laika attiecība allo/izo sasniedz līdzsvara lielumu 1.38. Jāpieņem, ka līdzsvara konstante nav atkarīga no temperatūras.

Laika atkarību no koncentrācijas apgriezeniskajai reakcijai norāda vienādojums:

$$\ln \left(\frac{[A] - [A]_{\text{eq}}}{[A]_0 - [A]_{\text{eq}}} \right) = -(k_1 + k_{-1})t$$

Begemota mandelēs, kuras atrada pie silta avota Dienvidāfrikā, noteiktā allo/izo attiecība ir 0.42. Pēc radioaktīvā oglekļa metodes, kas nav atkarīga no temperatūras, begemota zobu noteiktais vecums bija 38600.

- Pieņemiet, kā sākumā allo vispār nebija, nosakiet tiešās un apgriezeniskās reakcijas konstantes un kopējo izomerizācijas konstanti ($k_1 + k_{-1}$).
- Aprēķiniet vidējo begemota palieku konservācijas temperatūru zemē.

Reakcijas pakāpes noteikšana

Vienkāršākais (teorētiski) veids

$$r = k * [A]^{\alpha}$$

logaritmē abas puses

$$\ln(r) = \ln(k) + \alpha * \ln([A])$$

Uzzīmējot grafiku $\ln(r)$ no $\ln([A])$ iegūst $\ln(k)$ kā krustpunktu ar y asi un α kā virziena koeficientu taisnei.

Reakcijas pakāpes noteikšana

Grafiskā metode

Zīmē trīs grafikus:

- 1 $[A]$ pret t
- 2 $\ln([A])$ pret t
- 3 $1/[A]$ pret t

Pie kura labāka taisne (R^2 tuvāk 1) ir attiecīgi 0., 1. vai 2. pakāpes reakcija.

Reakcijas pakāpes noteikšana

Koncentrāciju metode

Nosaka kā mainās reakcijas ātrums, ja maina sākotnējo koncentrāciju.

[A], M	[B], M	$r, \text{M s}^{-1}$	ātruma vienādojums
2.0	4.0	0.125	$0.125 = k(2.0)^\alpha(4.0)^\beta$
2.0	8.0	0.503	$0.503 = k(2.0)^\alpha(8.0)^\beta$
4.0	4.0	0.726	$0.726 = k(4.0)^\alpha(4.0)^\beta$

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.

4. Uzdevums



To study the kinetics of this reaction at 820 °C, initial rates for the formation of N₂O were measured using various initial partial pressures of NO and H₂.

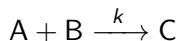
Exp.	Initial pressure, torr		Initial rate of production of N ₂ O, torr s ⁻¹
	p _{NO}	p _{H₂}	
1	120.0	60.0	8.66 · 10 ⁻²
2	60.0	60.0	2.17 · 10 ⁻²
3	60.0	180.0	6.62 · 10 ⁻²

Throughout this problem do not use concentrations. Use units of pressure (torr) and time in seconds.

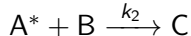
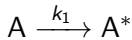
- 1.1** Determine the experimental rate law and calculate the rate constant.
- 1.2** Calculate the initial rate of disappearance of NO, if NO with a pressure of $2.00 \cdot 10^2$ torr and H₂ with $1.00 \cdot 10^2$ torr are mixed at 820 °C.
(If you have been unable to calculate the value for the rate constant, you can use the value of $2 \cdot 10^{-7}$ in appropriate unit.)
- 1.3** Calculate the time elapsed to reduce the partial pressure of H₂ to the half of its initial value, if NO with a pressure of $8.00 \cdot 10^2$ torr and H₂ with 1.0 torr are mixed at 820 °C.

Stacionārā stāvokļa postulāts

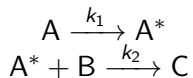
Kopējo reakciju sastāda vairākas elementārreakcijas



Hipotētiski eksperimentāli iegūst, ka reakcija sastāv no šādām elementārreakcijām:



Stacionārā stāvokļa postulāts



Ar kādu ātrumu rodas C?

Pieņemam, ka A^* rodas un patērējas ar vienādiem ātrumiem:

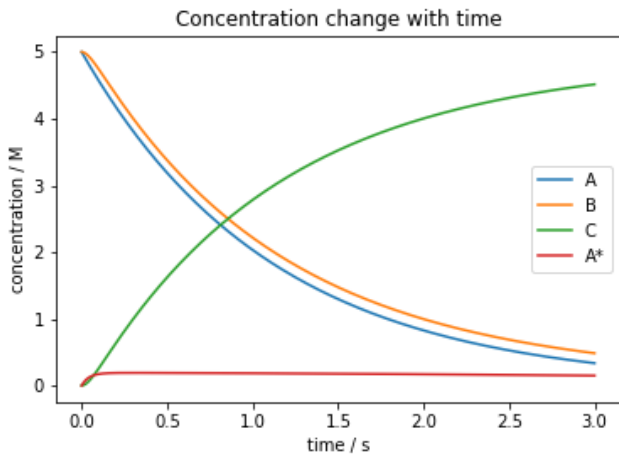
$$\text{Rodas: } \left(\frac{d[A^*]}{dt} \right)_r = k_1[A]$$

$$\text{Patērējas: } \left(\frac{d[A^*]}{dt} \right)_p = k_2[A^*][B]$$

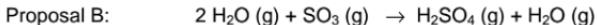
$$\therefore k_1[A] = k_2[A^*][B] \therefore [A^*] = \frac{k_1[A]}{k_2[B]}$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A^*][B] = k_1[A]$$

Stacionārā stāvokļa postulāts

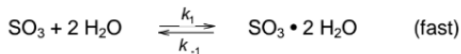


5. Uzdevums



- 2.1** Using simple collision theory, what reaction orders would be expected for Proposal A and for Proposal B?

Proposal B is thought to proceed by the following two-step process:

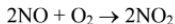


($\text{SO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ is a complex which is stabilized by hydrogen bonds and $k_2 \ll k_1$ or k_{-1})

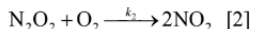
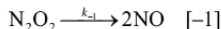
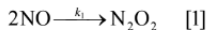
- 2.2** By applying the principle of stationary (steady) states, derive the appropriate rate law and hence the reaction order of the two-step mechanism for Proposal B.

6. Uzdevums

The reaction between NO and O₂ to give NO₂



is thought to proceed by the following kinetic scheme:



Assuming that the species N₂O₂ is in the steady state, obtain an expression for the rate of formation of NO₂. Show that if the rate of step [-1] is much greater than the rate of step [2], the rate of formation of NO₂ is of the form

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{O}_2][\text{NO}]^2$$

Give an expression for k_{obs} in terms of k_1 , k_{-1} and k_2 .

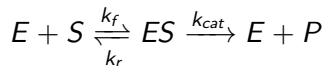
7. Uzdevums

Lai noteiktu reakcijas $2\text{HgCl}_2(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq}) + 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$ reakcijas ātrumu mērija dzīvsudraba (I) hlorīda nogulšņu daudzumu atkarībā no laika 25°C temperatūrā. Ieguva šādus rezultātus:

HgCl_2 koncentrācija, M	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ koncentrācija, M	Sākotnējais ātrums, mol/(L·s)
0,10	0,10	$1,3 \times 10^{-7}$
0,20	0,10	$5,2 \times 10^{-7}$
0,20	0,20	$1,0 \times 10^{-6}$
0,10	0,20	$2,6 \times 10^{-7}$

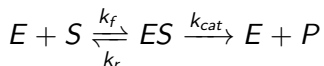
- a. Kāda ir reakcijas pakāpe attiecībā uz katru no reakcijas izejvielām – dzīvsudraba (II) hlorīdu un oksalāta joniem? Kāda ir kopējā reakcijas pakāpe? {3p.} Uzrakstīt reakcijas kinētisko vienādojumu! {1p.}
- b. Aprēķināt reakcijas ātruma konstanti! {3p.}
- c. Aprēķināt, reakcijas ātrumu gadījumā, ja abu reakcijas izejvielu koncentrācijas ir 0,30 M? {1p.}
- d. Uzskicēt grafiku, kas attēlo dzīvsudraba(II) hlorīda jonu koncentrācijas apgriezto lielumu ($1/C$) kā funkciju no t , ja oksalāta reakcijā ir lielā pārākumā. {4p.} Kāda ir reakcijas kopējā pakāpe šādā gadījumā? {1p.}
- e. Pieņemot, ka reakcijas aktivācijas enerģija ir 20 kJ/mol, aprēķināt reakcijas ātruma konstanti 5°C temperatūrā? {3p.}
- g. Reakcija $2A + B \rightarrow$ produkti ir pirmās pakāpes attiecībā pret vielu A un nultās pakāpes attiecībā pret B. Uzrakstīt vienu hipotētisku mehānisma variantu šai ķīmiskajai pārvērtībai, norādot reakcijas ātrumu nosakošo stadiju! {2+1=3p.}

Vienkāršākais modelis



Produkta veidošanās notiek caur enzīma kompleksu ES
Kur E - enzīms; S - sākuma materiāls (substrāts) un P - produkts.

Produkta veidošanās ātruma noteikšana



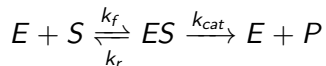
Pieejamā informācija:

$[E]_0$ - sākotnējais enzīma daudzums,
 $[S]$ substrāta koncentrācija

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 = k_f[E][S] - k_r[ES]$$

Pieņemam, ka enzīma komplekss ir stacionārajā stāvoklī.

Produkta veidošanās ātruma noteikšana



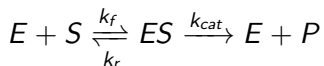
$[E]_0 = [E] + [ES]$ - masas bilances vienādojums, no kura seko:

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 = k_f([E]_0 - [ES])[S] - k_r[ES]$$

$$[ES] = \frac{k_f[E]_0[S]}{k_r + k_f[S]}$$

Enzīmu kinētika

Produkta veidošanās ātruma noteikšana



$$V = \frac{d[P]}{dt} = k_{cat}[ES] = \frac{k_{cat}k_f[E]_0[S]}{k_r + k_f[S]} = \frac{k_{cat}[E]_0[S]}{\frac{k_r}{k_f} + [S]}$$

Nosaucam $k_{cat}[E]_0 = V_{max}$ un $\frac{k_r}{k_f} = K_M$.

$$V = \frac{V_{max}[S]}{K_M + [S]}$$