

Kemijska kinetika

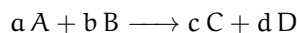
5. domača naloga pri predmetu Modelska analiza I

Domen Vaupotič

1 Kemijska kinetika

Kemijska kinetika je področje kemije, ki preučuje hitrosti reakcij in njihov mehanizem. Pri preučevanju hitrosti nas zanima njena odvisnost od koncentracije reaktantov, tlaka, temperature in prisotnosti katalizatorjev.

Hitrost kemijske reakcije



definiramo kot

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

1.1 Hitrostni zakon

Hitrostni zakon je eksperimentalno določena zveza, ki povezuje hitrost reakcije s koncentracijami reaktantov in drugi fizikalnimi pogoji. Pogosto je oblike

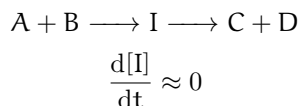
$$v = k[A]^n[B]^m,$$

v splošnem pa je lahko odvisnost tudi bolj zapletena. Hitrostni zakon lahko teoretično določimo le za reakcije, pri katerih poznamo mehanizem njihovega poteka. Mehanizem predstavlja zaporedje elementarnih reakcij, ki odražajo dejanski potek reakcije na atomskem/molekularnem nivoju. Glede na število udeleženih reaktantov jih delimo na unimolekularne in bimolekularne reakcije. Elementarne reakcije imajo enostaven hitrostni zakon

unimolekularna	$A \longrightarrow B$	$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$
bimolekularna	$A + B \longrightarrow C$	$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B]$

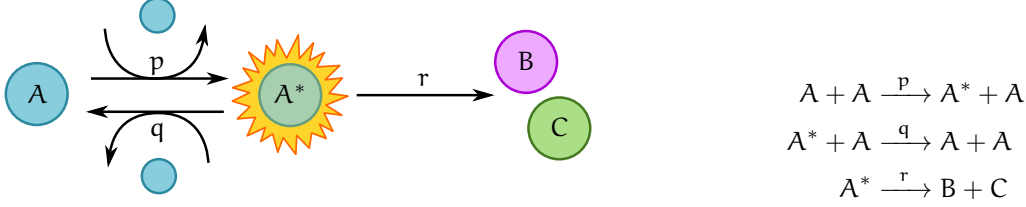
1.2 Približek stacionarnega stanja

Kadar je reakcija večstopenjska, dobljenega sistema diferencialnih enačb običajno ne moremo več analitično rešiti. Za poenostavitev pa lahko sistem obravnavamo v približku stacionarnega stanja (kvazistacionarno stanje), pri katerem predpostavimo, da so koncentracije intermediatov majhne in skoraj konstantne.



1.3 Lindemann-Hinshelwoodov mehanizem

Lindemann-Hinshelwoodov mehanizem pojasnjuje kinetiko unimolekularnih reakcij, pri kateri pa eksplicitno upoštevamo trke z molekulami kot posamezno elementarno reakcijo. Pri trku dveh reaktantov A nastane visokoenergijski intermediat A^* , ki lahko samostojno razpade na produkta B in C ali pa s trkom z drugim A preda energijo nazaj.



Slika 1: Lindemann-Hinshelwoodov mehanizem

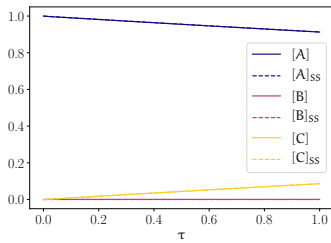
Zapišemo hitrostne zakone:

$$\begin{aligned} \dot{[A]} &= -p[A]^2 + 2q[A][A^*] \\ \dot{[A^*]} &= p[A]^2 - q[A][A^*] - r[A^*] \\ \dot{[B]} &= r[A^*] \\ \dot{[C]} &= r[A^*] \end{aligned}$$

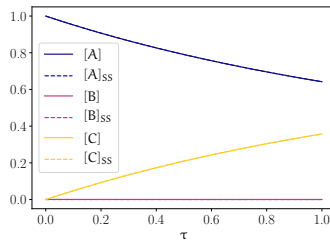
Sistem lahko poenostavimo z uvedbo $\mu = q/p$ in $\nu = r/p$ ter reskaliranjem časa $\tau = tp$. V približku stacionarnega stanja ($[A^*] \approx 0$) eksplicitno izrazimo koncentracijo A^* in jo vstavimo v izraze za ostale hitrosti:

$$\begin{aligned} \dot{[A]} &= -[A]^2 + \mu \frac{[A]^3}{\mu[A] + \nu} \\ [A^*] &= \frac{[A]^2}{\mu[A] + \nu} \\ \dot{[A^*]} &= [A]^2 - \frac{\mu[A]^3}{\mu[A] + \nu} - \nu \frac{[A]^2}{\mu[A] + \nu} \\ \dot{[B]} &= \dot{[C]} = \nu \frac{[A]^2}{\mu[A] + \nu} \end{aligned}$$

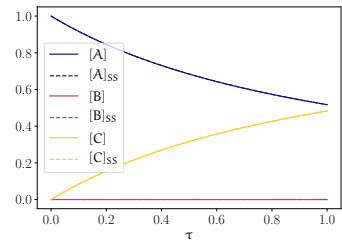
Na slikah 2–4 opazimo, da razmerje r/q vpliva na celokupni čas reakcije, ne spremeni pa končnega stanja, ki zmeraj teži proti popolnemu nastanku produktov. Na sliki 5 vidimo, da približek stacionarnega stanja vpliva le na začetni potek reakcije, tako da imajo koncentracije drugačno funkcijsko obliko, medtem ko ne vpliva na rezultate pri kasnejših časih.



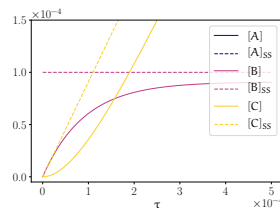
Slika 2: $r/q = 10$



Slika 3: $r/q = 1$



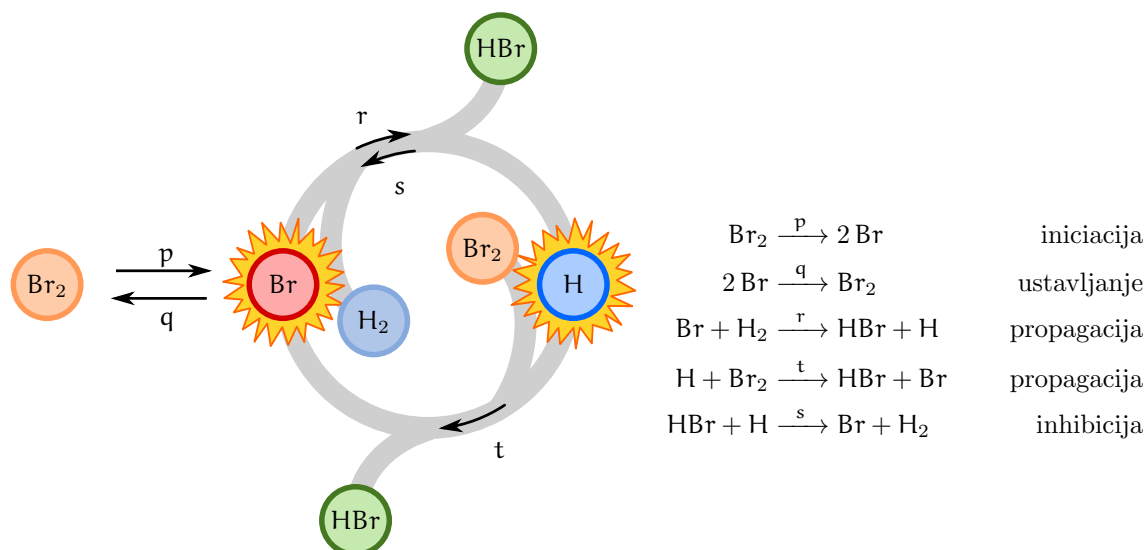
Slika 4: $r/q = 0,1$



Slika 5: Vpliv približka stacionarnega stanja na začetek reakcija, $r/q = 10$

1.4 Verižni mehanizem s prostimi radikali

Sintezno reakcijo $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{HBr}$ opisuje verižna reakcija, pri kateri je ključen nastanek močno reaktivnih radikalov Br in H. Sestavlja jo 5 elementarnih reakcij, od katerih ena predstavlja iniciacijo (disociacija Br_2 s termolizo ali fotolizo), dve propagacijo (vzdrževanje radikalov in nastanek HBr) ter dve ustavljanje oziroma inhibicijo.



Slika 6: Verižni mehanizem sinteze HBr.

Kinetika elementarnih reakcij:

$$[\dot{\text{Br}}_2] = -p[\text{Br}_2] - t[\text{H}][\text{Br}_2] + q[\text{Br}]^2 \quad (1)$$

$$[\dot{\text{Br}}] = 2p[\text{Br}_2] - r[\text{Br}][\text{H}_2] + t[\text{H}][\text{Br}_2] + s[\text{HBr}][\text{H}] - q[\text{Br}]^2 \quad (2)$$

$$[\dot{\text{H}}] = r[\text{Br}][\text{H}_2] - s[\text{HBr}][\text{H}] - t[\text{H}][\text{Br}_2] \quad (3)$$

$$[\dot{\text{HBr}}] = r[\text{Br}][\text{H}_2] - s[\text{HBr}][\text{H}] + t[\text{H}][\text{Br}_2] \quad (4)$$

$$[\dot{\text{H}}_2] = -r[\text{Br}][\text{H}_2] + s[\text{HBr}][\text{H}] \quad (5)$$

$$(6)$$

Upoštevamo približek stacionarnega stanja

$$[\dot{\text{Br}}] \approx 0 \quad [\dot{\text{H}}] \approx 0$$

Seštejemo enačbi 2 in 3 in izrazimo

$$[\text{Br}] = \sqrt{2 \frac{q}{p} [\text{Br}_2]}$$

Dobljeno vstavimo v 3 in pridelamo še:

$$[\text{H}] = \frac{r \sqrt{\frac{q}{p} [\text{H}_2]} \sqrt{[\text{Br}_2]}}{s[\text{HBr}] + t[\text{Br}_2]}$$

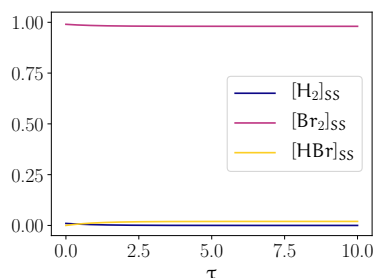
Obe eksplicitno izraženi koncentraciji $[\text{Br}]$ in $[\text{H}]$ sedaj vstavimo v izraz 1:

$$[\dot{\text{Br}}_2] = \frac{2 \frac{t}{s} \sqrt{2 \frac{q}{p} [\text{H}_2]} [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{\frac{t}{s} + \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{HBr}]}}$$

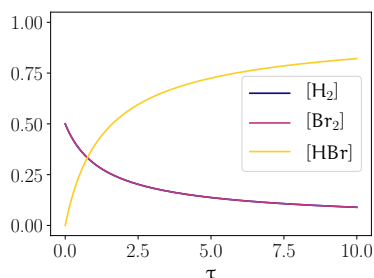
Primerjamo z eksperimentalno določenim hitrostnim zakonom in izluščimo konstante:

$$[\dot{\text{Br}}_2] = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{m + \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{HBr}]}} \implies k = 2\frac{t}{s}\sqrt{\frac{q}{p}}, m = \frac{t}{s}$$

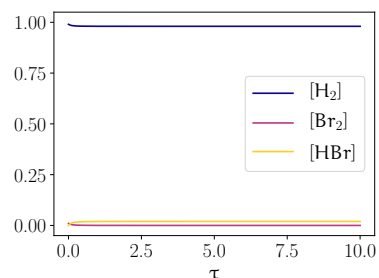
Na grafih 10–12 so prikazani časovni poteki za reaktante in produkt pri različnih začetnih razmerjih reaktantov ter $k = 5$, $m = 2,5$. Za primerljivost rezultatov sem začetne koncentracije izbral tako, da se seštejejo v 1. Pričakovano opazimo, da dosežemo največjo možno končno koncentracijo HBr takrat, ko so reaktanti v ustreznem stehiometričnem razmerju (1:1).



Slika 7: $[\text{H}_2]_0/[\text{Br}_2]_0 = 0,01$

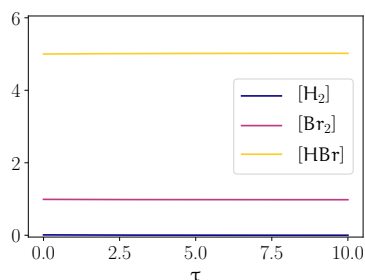


Slika 8: $[\text{H}_2]_0/[\text{Br}_2]_0 = 1$

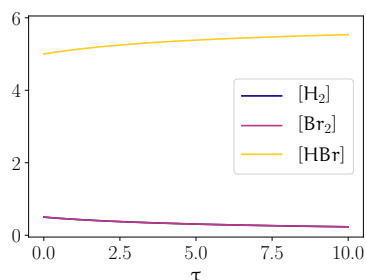


Slika 9: $[\text{H}_2]_0/[\text{Br}_2]_0 = 100$

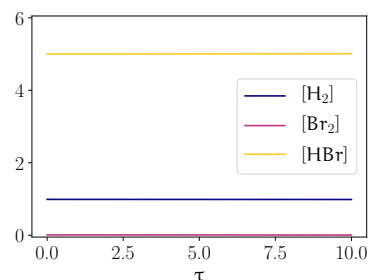
Dodatek HBr v začetno mešanico poveča končni izplen le v primeru, ko je razmerje reaktantov blizu stehiometričnega razmerja, v nasprotnem primeru pa ostanejo koncentracije nespremenjene.



Slika 10: $[\text{H}_2]_0/[\text{Br}_2]_0 = 0,01$



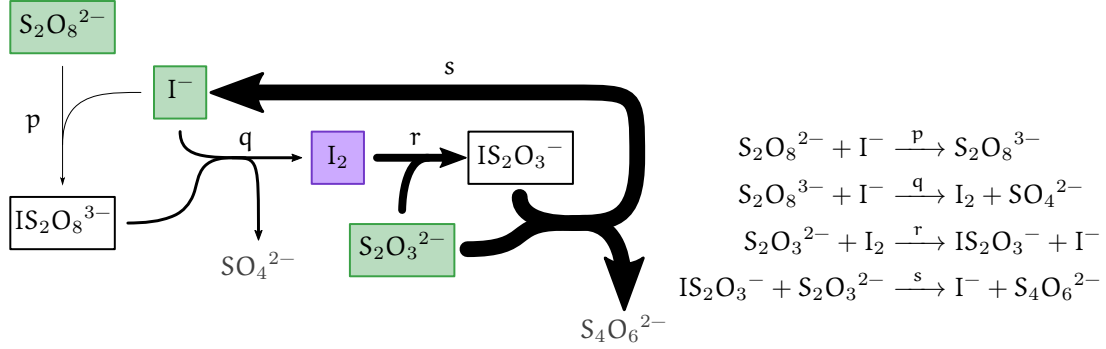
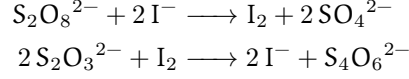
Slika 11: $[\text{H}_2]_0/[\text{Br}_2]_0 = 1$



Slika 12: $[\text{H}_2]_0/[\text{Br}_2]_0 = 100$

1.5 Kemijska ura

Kemijske ure imenujemo reakcije, pri katerih pride do nenadne spremembe koncentracije udeleženih kemijskih zvrsti po časovnem zamiku od začetka reakcije. Poznana je jodova ura, ki jo sestavljata reakciji:



Slika 13: Kemijska ura s persulfatom.

Mehanizem vsake izmed glavnih reakcij je dvostopenjski:



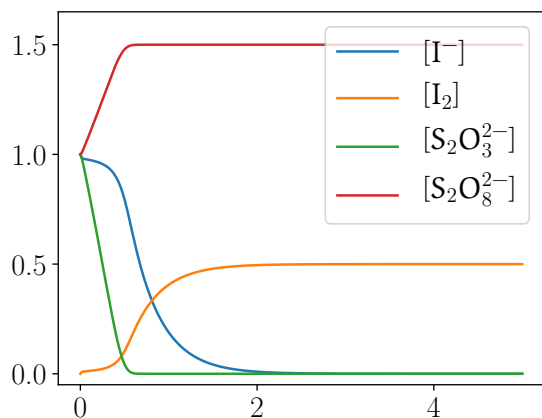
Zapišemo lahko kinetiko vseh elementarnih reakcij:

$$\begin{aligned} [\dot{\text{S}}_2\dot{\text{O}}_8^{2-}] &= -p[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-] & [\dot{\text{S}}_2\dot{\text{O}}_3^{2-}] &= -r[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}][\text{I}_2] - s[\text{IS}_2\text{O}_3^-][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \\ [\dot{\text{I}}^-] &= -p[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-] - q[\text{IS}_2\text{O}_8^{3-}][\text{I}^-] & [\dot{\text{I}}_2] &= -r[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}][\text{I}_2] \\ 0 \approx [\dot{\text{IS}}_2\dot{\text{O}}_8^{3-}] &= p[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-] - q[\text{IS}_2\text{O}_8^{3-}][\text{I}^-] & 0 \approx [\dot{\text{IS}}_2\dot{\text{O}}_3^-] &= r[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}][\text{I}_2] - s[\text{IS}_2\text{O}_3^-][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \\ [\dot{\text{I}}_2] &= q[\text{IS}_2\text{O}_8^{3-}][\text{I}^-] & [\dot{\text{I}}^-] &= r[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}][\text{I}_2] + s[\text{IS}_2\text{O}_3^-][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \\ [\dot{\text{SO}}_4^{2-}] &= 2q[\text{IS}_2\text{O}_8^{3-}][\text{I}^-] & [\dot{\text{S}}_4\dot{\text{O}}_6^{2-}] &= s[\text{IS}_2\text{O}_3^-][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \end{aligned}$$

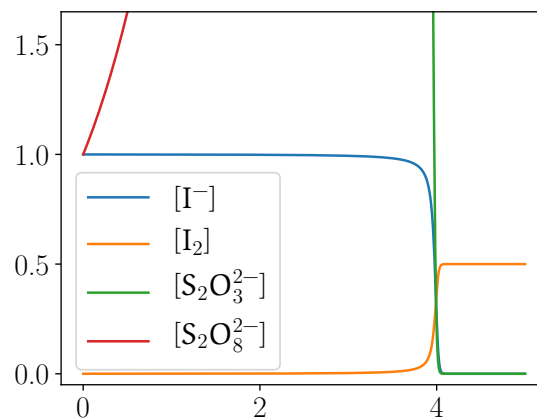
Z upoštevanjem približka stacionarnega stanja izpeljemo hitrostne zakone

$$\begin{aligned} [\dot{\text{I}}^-] &= -2p[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-] + 2q[\text{IS}_2\text{O}_3^-][\text{I}_2] \\ [\dot{\text{I}}_2] &= p[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-] - q[\text{IS}_2\text{O}_3^-][\text{I}_2] \\ [\dot{\text{IS}}_2\dot{\text{O}}_3^-] &= -2q[\text{IS}_2\text{O}_3^-][\text{I}_2] \\ [\dot{\text{S}}_2\dot{\text{O}}_8^{2-}] &= q[\text{IS}_2\text{O}_3^-][\text{I}_2] \end{aligned}$$

Na grafih 14 in 15 je prikazan časovni potek reakcije pri dveh različnih začetnih koncentracijah $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$. Opazimo, da s povečevanjem začetne koncentracije persulfata narašča čas do skoka koncentracije joda, kar je skladno z mehanistično razlago, saj persulfat predstavlja inhibicijo nastanka I_2 . Šele ko se celotni persulfat do povsem oksidira, lahko pride do kopičenja I_2 .

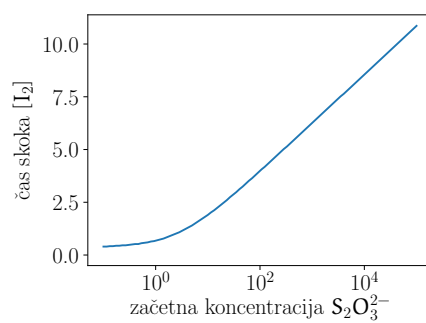


Slika 14: $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 1$



Slika 15: $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 100$

Na sliki 14 je prikazan čas skoka koncentracije I_2 (pri $[\text{I}_2] = \frac{1}{2}[\text{I}_2]_{\text{max}}$).



Slika 16: Čas skoka koncentracije I_2 v odvisnosti od začetne koncentracije $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

2 Literatura

Atkins, P. Physical Chemistry, 11th Edition. Oxford University Press. 2018