

CHEMIA FIZYCZNA

Jakub Guzek

Uwaga!

Poniższe opracowanie jest oparte głównie na podstawie wykładów z przedmiotu **Chemia fizyczna** prowadzonych na kierunku **Biotechnologia** w Szkole Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie. Jest ono autorstwa studentów toteż może zawierać błędy i do zawartych w nim informacji należy poodchodzić z głową.

SPIS TREŚCI

1	Interpretacja wyników pomiarów	2
1.1	Opracowanie i prezentacja wyników pomiarów	2
2	Termodynamika	3
2.1	Procesy termodynamiczne	3
2.2	Pojemność cieplna w stałej objętości	4
2.3	Pojemność cieplna pod stałym ciśnieniem	5
2.4	Prawo Hessa	5
2.5	Prawo Lavoisiera-LaPlace'a	6
2.6	Prawo Kirchhoffa	6
2.7	Wyznaczanie efektów cieplnych procesów	6
2.7.1	Równowaga termodynamiczna	6
2.8	Warunki samorzutności procesów	7
2.8.1	Procesy przebiegające w warunkach izotermiczno-izochorycznych	7
2.8.2	Procesy przebiegające w warunkach izotermiczno-izobarycznych	7
2.9	Równanie Gibbsa-Helmholtza	8
2.10	Równanie izobary van't Hoffa	8
3	Gazy i ciecze	9
3.1	Równanie stanu gazu doskonałego	9
3.2	Równanie van der Waalsa - gaz rzeczywisty	9
3.3	Płyny nadkrytyczne	10
3.4	Wirialne równania stanu – gaz rzeczywisty	10
3.5	Stan ciekły	10
3.5.1	Gęstość	11
3.5.2	Współczynnik załamania światła	11
3.5.3	Refrakcja molowa	12
3.5.4	Refrakcja molowa – zastosowanie	12
3.6	Ebuliometria	13
3.7	Kriometria	13
3.8	Równowaga ciec-ciecz	14
3.8.1	Ekstrakcja	14
3.8.2	Prawo Nernsta	14
3.8.3	Modyfikacja prawa podziału – dysocjacja substancji w fazie wodnej	15
3.8.4	Modyfikacja prawa podziału asocjacja substancji w fazie organicznej	16
4	Kinetyka reakcji	16
4.1	Szybkość reakcji	16
4.2	Reakcje proste i złożone	17
4.3	Cząsteczkowość (molekularność) reakcji	17
4.4	Reakcje pierwszego rzędu	18
4.5	Reakcje drugiego rzędu	18
4.6	Reakcje zerowego rzędu	19
4.7	Doświadczalne określenie rzędu reakcji	19
4.7.1	Wpływ temperatury	19
4.7.2	Wyznaczanie energii aktywacji	20
4.8	Reakcje w roztworach ciekłych	20
4.8.1	Teoria zderzeń aktywnych	20
4.8.2	Teoria stanu przejściowego	20
4.9	Reakcje katalizowane	20
4.10	Metody badania szybkości reakcji	21
4.10.1	Reakcja inwersji sacharozy	21

Prowadzący: dr Bożena Parczewska-Plesnar
e-mail: bparczewska@wp.pl
Konsultacje: pokój 2035, budynek 32, środa godzina 15:15 - 17:00

Regulamin zaliczenia przedmiotu

5 kolokwiów - 50 pkt.
5 sprawozdań - 20 pkt.
Prezentacja - 30 pkt.

Każdy element musi być zaliczony na minimum 50%

Pierwsze wykonywanie ćwiczenie jest ćwiczeniem głównym danego zespołu. Kolejne zespoły wykonujące to ćwiczenie są zobowiązane przekazać kopię swojego sprawozdania (po sprawdzeniu przez prowadzącego) zespołowi prowadzącemu. Na zakończenie każdy zespół opracowuje wyniki ze wszystkich sprawozdań swojego ćwiczenia i przygotowuje prezentację podsumowującą.

1. INTERPRETACJA WYNIKÓW POMIARÓW

Chemia fizyczna wykorzystuje wiedzę różnych działów fizyki do opisu i wyjaśnienia przemian fizycznych oraz chemicznych układów substancji.

Podręcznik: „Eksperymentalna chemia fizyczna” - praca zbiorowa, wyd. SGGW.
Ćwiczenia - Wariant II.

Jednostki układu SI

- Jednostki podstawowe i uzupełniające
- Jednostki pochodne
- jednostki wielokrotne i podwielokrotne

Prócz tego występują jednostki nielegalne.

1.1 Opracowanie i prezentacja wyników pomiarów

Wyniki pomiarów powinny być zestawione w formie tabel i zobrazowane na wykresach.

Należy właściwie określić zmienną zależną i niezależną ($y = f(x)$; x – zmienna niezależna, y – zmienna niezależna)

Rysowanie wykresów ręcznie:

1. Właściwy dobór skali i zmiennych. Skale powinny być tak dobrane, aby obejmowały pełen zakres zmierzonych wartości, a nie obejmowały zakresu, który jest poza obszarem naszych zainteresowań.
2. Opisanie osi, podanie wielkości x i y oraz ich jednostki.
3. Określenie wartości znaczników osi (najlepiej adekwatnie do systemu dziesiętkowego).
4. Wyraźne i dokładne naniesienie punktów.
5. Dopasowanie prostej lub krzywej opisującej zależność między punktami. (Nie należy łączyć punktów pomiarowych linią łamaną) Prosta lub krzywą należy narysować w taki sposób, aby przechodziła ona pomiędzy punktami pomiarowymi i zarazem tak, aby suma odchyleń od linii wszystkich leżących powyżej tej linii i taka sama suma odchyleń wszystkich punktów leżących poniżej niej były mniej więcej jednakowe. Sumy tych odchyleń powinny być jak najmniejsze.
6. Wyznaczenie równania prostej (jeżeli mamy do czynienia z zależnością liniową).
 - Współczynnik b można odczytać z wykresu

- Aby określić współczynnik a obieramy dwa dowolne (ale odległe) punkty leżące na prostej (najlepiej znajdujące się w sąsiedztwie krańców prostej). Punkty te nie mogą być punktami pomiarowymi. odczytujemy współrzędne tych punktów (z jednostkami). Następnie rozwiązujemy układ równań

$$\begin{cases} y_1 = ax_1 + b \\ y_2 = ax_2 + b \end{cases} \quad (1.1)$$

Współczynnik a kierunkowego nie należy wyznaczać z kąta nachylenia prostej do osi OX (współczynnik kierunkowy, więc i kąt nachylenia prostej zależy od obranych jednostek)

Rysowanie wykresów na komputerze:

1. Właściwe określenie zmiennych x i y
2. W razie potrzeby skorygowanie skali
3. Wykreślenie prostej (linii trendu) najlepiej opisującej zależność między punktami pomiarowymi.
4. Generujemy równanie prostej dla linii trendu.
5. Podać wartości współczynników a i b w odpowiednich jednostkach (zwykle program komputerowy podaje współczynniki jako liczby, a nie wielkości wyrażone jednostkami)

$$[a] = \left[\frac{\Delta x}{\Delta y} \right] \quad (1.2)$$

Generowany komputerowo wykres nie musi być w formacie A4.

2. TERMODYNAMIKA

Układy dzielimy na trzy podstawowe grupy ze względu na wymianę materii pomiędzy układem a otoczeniem:

- Układ otwarty – wymienia z otoczeniem materię na sposób masy i energii
- Układ izolowany – nie wymienia materii z otoczeniem (w żaden sposób)
- Układ zamknięty – wymienia z otoczeniem energię (na sposób ciepła, pracy lub kwantów promieniowania), ale nie wymienia masy
 - zamknięty adiabatycznie – nie wymienia energii na sposób ciepła, ale może wymieniać energię na skutek wykonania pracy
 - zamknięty diatermicznie – wymienia energię na sposób ciepła i na sposób pracy

Stanem układu nazywamy jego sytuację opisaną zestawem zmiennych zwanych parametrami stanu.

2.1 Procesy termodynamiczne

Nie ma różnych rodzajów energii ale jest wiele dróg przekazywania energii od układu do otoczenia lub odwrotnie.

W termodynamice przez proces rozumiemy taką przemianę podczas której następuje zmiana parametrów stanu układu. Drogą procesu nazywamy następujący po sobie zespół stanów, podczas których układ przechodzi od stanu początkowego do stanu końcowego.

Opisując przemiany termodynamiczne wykorzystujemy tzw. funkcje stanu.

Właściwości funkcji stanu:

- Wartość liczbowa funkcji stanu dla danego stanu jest funkcją parametrów określających ten stan
- Wartość liczbowa funkcji stanu dla danego stanu jest niezależna od drogi na jakiej ten stan osiągnięto
- Zmiana wartości stanu w procesie zależy tylko od stanu końcowego i początkowego i jest różnicą wartości tej funkcji w obydwu stanach

$$\Delta f = f_k - f_p$$

- różniczka funkcji stanu $f = f(x, y, \dots)$ jest różniczką zupełną:

$$df = \left(\frac{df}{dx} \right)_y dx + \left(\frac{df}{dy} \right)_x dy + \dots$$

Funkcje stanu:

- Energia wewnętrzna U
- Entalpia H
- Entropia S
- Energia swobodna F
- Entalpia swobodna G

Zerowa zasada Termodynamiki:

Jeżeli układy A i B są w stanie równowagi termicznej z układem C to są one również w stanie równowagi termicznej względem siebie

I zasada termodynamiki

Energia całkowita układu zamkniętego a. więc jego energia wewnętrzna zmienia się na skutek wymiany ciepła lub pracy z otoczeniem

$$\Delta U = Q + W \quad (2.1)$$

II zasada termodynamiki

Jeżeli układ zmienia swój stan w dowolnym procesie elementarnym podczas którego wymienia z otoczeniem w temperaturze T ciepło Q to zmiana entropii układu w każdym nieskończenie małym etapie tego procesu spełnia warunek

$$dS \geq \frac{Q}{T} \quad (2.2)$$

Przy czym znak równości odnosi się do przemiany odwracalnej a znak nierówności do przemiany nieodwracalnej

III zasada termodynamiki

W temperaturze zera bezwzględnej entropia każdej substancji w stanie kryształu doskonałego jest równa zero

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0 \quad (2.3)$$

Związki między termodynamicznymi funkcjami stanu

$$\begin{aligned} H &= U + pV \\ F &= U - TS \\ G &= H - TS \\ G &= F + pV \end{aligned}$$

Proces izochoryczny

W procesie izochorycznym efekt cieplny przemiany jest równy zmianie energii wewnętrznej, czyli nie zależy od drogi przemiany.

Proces izobaryczny

W procesie izobarycznym efekt cieplny przemiany jest równy zmianie entalpii, czyli nie zależy od drogi przemiany.

2.2 Pojemność cieplna w stałej objętości

Możemy zdefiniować taką wielkość jako

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q_V}{\Delta T} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta U}{\Delta T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.4)$$

Gdy układ jest jednoskładnikowy i jednofazowy możemy określić

- Molową pojemność w stałej objętości

$$C_V = \frac{C_{V_{\text{ukł.}}}}{n} \quad (2.5)$$

- Właściwą pojemność cieplną

$$c_V = \frac{C_{V_{\text{ukł.}}}}{m} \quad (2.6)$$

Efekt cieplny zmiany temperatury fazy czystej w stałej objętości

$$Q(T_1 \rightarrow T_2) = U_1 - U_2 = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (2.7)$$

Zależność pojemności cieplnej C_V od temperatury wyznacza się zwykle doświadczalnie, ale w niewielkich zakresach temperatur można założyć, że $C_V = \text{const.}$

2.3 Pojemność cieplna pod stałym ciśnieniem

Można zdefiniować taką wielkość jako

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q_p}{\Delta T} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta H}{\Delta T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.8)$$

Gdy układ jest jednoskładnikowy mi jednofazowy możemy określić

- molową pojemność cieplną pod stałym ciśnieniem

$$C_p = \frac{C_{p_{\text{ukł.}}}}{n} \quad (2.9)$$

- właściwą pojemność cieplną pod stałym ciśnieniem

$$c_p = \frac{C_{p_{\text{ukł.}}}}{m} \quad (2.10)$$

Efekt cieplny zmiany temperatury fazy czystej pod stałym ciśnieniem

$$Q(T_1 \rightarrow T_2) = H_1 - H_2 = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (2.11)$$

Zależność pojemności cieplnej C_p od temperatury wyznacza się zwykle doświadczalnie, ale w niewielkich zakresach temperatur można założyć, że $C_p = \text{const.}$

2.4 Prawo Hessa

Jeżeli układ zamknięty ulegający przemianom może wymieniać z otoczeniem energię wyłącznie poprzez wymianę ciepła i ewentualnie poprzez wykonanie pracy objętościowej to ilość energii wymienionej przez przekazywanie ciepła tj. efekt cieplny przemiany jest równy ΔU gdy przemiana zachodzi w stałej objętości lub ΔH gdy przebiega pod stałym ciśnieniem i w obu przypadkach zależy tylko od stanów początkowego i końcowego układu, a nie od drogi przemiany.

Dysponując wartościami ciepła tworzenia wszystkich substratów i produktów danej reakcji, można obliczyć ciepło tej reakcji korzystając ze wzoru wyprowadzonego w oparciu o prawo Hessa

$$\Delta H_x = \sum_i n_i \Delta H_{\text{tw.}P_i}^\circ - \sum_j n_j \Delta H_{\text{tw.}S_j}^\circ \quad (2.12)$$

gdzie: n_i, n_j – liczba moli substratów i oraz produktów j określonych przez odpowiednie współczynniki stechiometryczne w równaniu reakcji

$\Delta H_{\text{tw.}P_i}^\circ$
 $\Delta H_{\text{tw.}S_j}^\circ$ – odpowiednio standardowe entalpie tworzenia substratów i produktów

2.5 Prawo Lavoisiera-LaPlace’a

Efekt cieplny reakcji przebiegającej w danym kierunku jest równy efektowi cieplnemu reakcji odwrotnej z przeciwnym znakiem.

2.6 Prawo Kirchhoffa

Znając entalpię reakcji (w warunkach izobarycznych) w jednej temperaturze i znając pojemność cieplną reagentów reakcji można obliczyć tę entalpię w innej temperaturze.

$$\Delta H^\circ(T_2) = \Delta H^\circ(T_1) + \Delta H_{P_i}^\circ(T_1 \rightarrow T_2) - \Delta H_{S_i}^\circ(T_1 \rightarrow T_2) \quad (2.13)$$

Odpowiedni wzór można wyprowadzić w oparciu o prawo Hessa

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_{S_i}^\circ(T_1 \rightarrow T_2) &= \sum_i n_i C_{p_{S_i}}(T_2 - T_1) \\ \Delta H_{P_i}^\circ(T_1 \rightarrow T_2) &= \sum_j n_j C_{p_{P_j}}(T_2 - T_1) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta H^\circ(T_2) = \Delta H^\circ(T_1) + \sum_j n_j C_{p_{P_j}}(T_2 - T_1) - \sum_i n_i C_{p_{S_i}}(T_2 - T_1)$$

Analogiczny wzór można wyprowadzić dla energii wewnętrznej

$$\Delta U^\circ(T_2) = \Delta U^\circ(T_1) + \sum_j n_j C_{V_{P_j}}(T_2 - T_1) - \sum_i n_i C_{V_{S_i}}(T_2 - T_1) \quad (2.14)$$

2.7 Wyznaczanie efektów cieplnych procesów

Efekty cieplne przemian fizycznych i reakcji chemicznych można wyliczyć korzystając z poznanych praw na podstawie znanych efektów innych przemian lub reakcji. Konieczne jest jednak także eksperymentalne wyznaczanie ciepła reakcji

- Bezpośredni pomiar efektów cieplnych procesów umożliwia metoda kalorymetryczna. Do pomiaru kalorymetrycznego nadają się szczególnie reakcje przebiegające szybko i praktycznie do końca.
- Jeżeli reakcja może być przeprowadzona w taki sposób że efekt energetyczny przejawia się w postaci pracy elektrycznej ogniwa, to ciepło reakcji można obliczyć mierząc siłę elektromotoryczną SEM takiego ogniwa w różnych temperaturach
- Ciepło pewnych reakcji, np. reakcji dysocjacji cząsteczek dwuatomowych można wyznaczyć również metodami spektroskopowymi.
- Gdy reakcja przebiega do osiągnięcia stanu równowagi, w którym w podobnych ilościach pozostają zarówno substraty jak i produkty reakcji, a także łatwo można określić stałą równowagi to efekt cieplny można wyliczyć wyznaczając eksperymentalnie stałe równowagi reakcji w dwóch różnych temperaturach.

Pomiar efektów cieplnych metodą kalorymetryczną przeprowadza się w kalorymetrze (układ izolowany).

1. W kalorymetrze może przebiegać tylko jedna reakcja, której ciepło mierzymy. Jeżeli zachodzą inne reakcje to ich ciepła muszą być znane.
2. Stan jakościowy i ilościowy układu przed i po reakcji musi być znany.
3. Straty ciepła (ilość ciepła wymieniona przez kalorymetr z otoczeniem) są małe w porównaniu z efektem cieplnym reakcji.

Ciepło dostarczone do kalorymetru (lub w nim wydzielone) jest równe sumie ciepła zużytego na podgrzanie układu i ciepła wymienionego z otoczeniem (oddanego do otoczenia lub z niego pobranego).

2.7.1 Równowaga termodynamiczna

Przemiany termodynamicznie odwracalnymi nazywamy takie procesy w których układ przechodząc od stanu początkowego A do końcowego B przechodzi przez niekończony ciąg stanów równowagi

Przemiany termodynamiczne odwracalne są procesami fikcyjnymi i nie można ich zrealizować w rzeczywistości, chociaż można się do nich bardzo zbliżyć zmniejszając stopniowo różnice między parametrami zewnętrznymi i wewnętrznymi (bodźcami termodynamicznymi).

Kiedy parametry zewnętrzne wywołujące dany proces różnie się o nieskończenie małą wartość od parametrów wewnętrznych to przemianę nazywamy procesem kwzystatycznym.

Przemiany rzeczywiste są przemianami nieodwracalnymi, które zachodzą z określoną (skończoną) szybkością przy określonej (skończonej) różnicy wartości parametrów.

Jeżeli występują bodźce termodynamiczne to wywoływane nimi procesy nieodwracanie dążą do zniesienia bodźców a więc od stanu nierównowagi do stanu równowagi.

Przykłady:

- Przepływ masy między dwoma obszarami układ o różnych stężeniach czyli dyfuzja w roztworach – powstaje faza wieloskładnikowa wewnętrznie zrównowazona.
- Reakcja odwracalna biegnie do osiągnięcia stanu równowagi w którym proporcje reagentów pozostają stałe, chociaż niektóre cząsteczki ulegają reakcji.

Do opisu przemian samorzutnych zdążających do stany równowagi posługujemy się dwiema funkcjami stanu

- Entalpia swobodna
- Energia swobodna

2.8 Warunki samorzutności procesów.

2.8.1 Procesy przebiegające w warunkach izotermiczno-izochorycznych

Różniczkując równanie definiujące energię swobodną otrzymujemy:

$$F = U - TS \implies dF = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT$$

Gdy $T = \text{const.}$

$$dF = dU - TdS \quad (2.15)$$

Gdy $V = \text{const.}$ to $dU = q_V$

Kryterium samorzutności procesów izotermiczno-izochorycznych wynika z II zasady termodynamiki

$$dS = \frac{q_V}{T} - \frac{dF}{T} > \frac{q_V}{T} \implies -\frac{dF}{T} > 0$$
$$dF > 0 \quad (2.16)$$

Analogicznie kryterium to można wyprowadzić i zapisać dla przemiany izotermiczno-izochorycznej skończonej

$$\Delta F > 0 \quad (2.17)$$

2.8.2 Procesy przebiegające w warunkach izotermiczno-izobarycznych

Różniczkując równanie definiujące entalpię swobodną otrzymujemy:

$$G = H - TS \implies dG = dH - TdS - SdT$$

Gdy $T = \text{const.}$

$$dG = dH - TdS \quad (2.18)$$

Gdy $V = \text{const.}$ to $dH = q_p$

Kryterium samorzutności procesów izotermiczno-izobarycznych wynika z II zasady termodynamiki

$$dS = \frac{q_p}{T} - \frac{dG}{T} > \frac{q_p}{T} \implies -\frac{dG}{T} > 0$$
$$dG < 0$$

Analogicznie kryterium to można wyprowadzić i zapisać dla przemiany izotermiczno-izobarycznej skończonej

$$\Delta G < 0$$

2.9 Równanie Gibbsa-Helmholtza

Równanie to określa zależność entalpii swobodnej G od temperatury

$$G = H - TS = U + pV - TS$$

$$G = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

W przemianie odwracalnej (z II zasady termodynamiki $dS = Q_{el}/T$) gdy występuje tylko praca objętościowa

$$dU = Q_{el} + W_{el} = TdS - pdV$$

$$dG = Vdp - SdT$$

Ponieważ $G = f(p, T)$ to różniczka tej funkcji stanu jest równa

$$dG = \left(\frac{dG}{dT}\right)_p dT + \left(\frac{dG}{dp}\right)_T dp$$

Z porównania oby zależności na dG wynika że

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_p = -S; \quad \left(\frac{dG}{dp}\right)_T = V$$

Ostatecznie równanie Gibbsa-Helmholtza ma postać

$$G = H + T \left(\frac{dG}{dT}\right)_p \quad (2.19)$$

Równania przedstawiające zależności funkcji stanu są również prawdziwe dla zmiany tych funkcji

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \Delta H + T \left(\frac{d(\Delta G)}{dT}\right)_p \quad (2.20)$$

2.10 Równanie izobary van't Hoffa

Wpływ temperatury na stałą równowagi reakcji ($p = \text{const.}$).

Stała równowagi reakcji jest związana ze zmianą entalpii swobodnej

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (2.21)$$

Po zróżniczkowaniu względem temperatury i pomnożeniu obustronnie przez T

$$T \left(\frac{d(\Delta G^\circ)}{dT}\right)_p = -RT \ln K_p - RT^2 \left(\frac{d(\ln K_p)}{dT}\right)_p$$

$$T \left(\frac{d(\Delta G^\circ)}{dT}\right)_p = \Delta G^\circ - RT^2 \left(\frac{d(\ln K_p)}{dT}\right)_p$$

Po podstawieniu równania Gibbsa-Helmholtza

$$\cancel{T \left(\frac{d(\Delta G^\circ)}{dT}\right)_p} = \Delta H^\circ + \cancel{T \left(\frac{d(\Delta G^\circ)}{dT}\right)_p} - RT^2 \left(\frac{d(\ln K_p)}{dT}\right)_p$$

Otrzymujemy równanie izobary van't Hoffa

$$\Delta H^\circ = RT^2 \left(\frac{d(\ln K_p)}{dT}\right)_p \quad (2.22)$$

$$\left(\frac{d(\ln K_p)}{dT}\right)_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (2.23)$$

Wykorzystanie równania izobary van't Hoffa do wyznaczania entalpii reakcji

$$d(\ln K_p) = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT \quad (2.24)$$

Po scałkowaniu od T_1 do T_2 przy założeniu entalpia const otrzymujemy

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow \Delta H^\circ = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} \quad (2.25)$$

Równanie izotermy van't Hoffa w tej postaci pozwala na wyznaczenie entalpii przemiany po określeniu stałej równowagi w dwóch różnych temperaturach.

Całka nieoznaczona daje natomiast równanie

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (2.26)$$

3. GAZY I CIECZE

3.1 Równanie stanu gazu doskonałego

Stan gazu określają trzy podstawowo parametry

- ciśnienie (p)
- temperatura (T)
- objętość (V)

Równanie stanu gazu doskonałego

$$pV = nRT \quad (3.1)$$

Przez pojęcie gazu doskonałego rozumiemy nierzeczywisty stan materii, charakteryzujący się następującymi właściwościami

- Cząsteczki gazu doskonałego mają objętość własną równą zero. Ich masa jest skupiona w punkcie matematycznym
- Cząsteczki znajdują się w ciągłym ruchu postępowym
- Zderzenia między cząsteczkami są idealnie sprężyste
- Między kolejnymi zderzeniami cząsteczki gazu doskonałego poruszają się ruchem prostoliniowym
- Zderzenia cząsteczek ze ścianami naczynia są rejestrowane makroskopowo jako ciśnienie
- Ruch cząsteczek jest chaotyczny
- Cząsteczki gazu doskonałego są chemicznie obojętne.

Jak łatwo zauważyć warunki te są sprzeczne ze sobą (cząsteczki o zerowej objętości miałyby zerowe prawdopodobieństwo zderzenia się ze sobą) toteż żaden gaz rzeczywisty nie spełnia wszystkich warunków gazu doskonałego. Przybliżenie jakim jest model gazu doskonałego jest zbliżone do gazu rzeczywistego z dobrą dokładnością w wysokich temperaturach i pod niskimi ciśnieniami.

3.2 Równanie van der Waalsa - gaz rzeczywisty

Van der Waals zaproponował równanie stanu gazu będące modyfikacją równania stanu gazu doskonałego

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (3.2)$$

gdzie: $\frac{n^2 a}{V^2}$ – korekta ciśnieniowa (ciśnienie wewnętrzne gazu) uwzględnia wzajemne przyciąganie cząsteczek które powoduje że cząsteczki są hamowane przez siły przyciągania i rzadziej uderzają o ścianki naczynia.
 nb – poprawka objętościowa (n – liczba moli; b – stała oznaczająca rzeczywistą objętość zajmowaną przez cząsteczki w 1 molu gazu)

Izotermy van der Waalsa – wykresy funkcji $p(V)$ dla gazu rzeczywistego obliczone za pomocą równania van der Waalsa w stałych temperaturach $T = \text{const}$.

Temperatura krytyczna – $T_{kr.}$, to temperatura w której zanika różnica między cieczą a parą. Powyżej tej temperatury gazu nie można skroplić. Ciśnienie potrzebne do skroplenia gazu w $T_{kr.}$ nosi nazwę ciśnienia krytycznego $p_{kr.}$, a objętość jaką zajmuje 1 mol gazu w tych warunkach nosi nazwę objętości krytycznej $V_{kr.}$. Izoterma dla $T_{kr.}$ zwana izotermą krytyczną ma tylko punkt przegięcia. Można ten punkt wyznaczyć za pomocą drugiej pochodnej z równania van der Waalsa

$$\frac{dp}{dV} = 0 \wedge \frac{d^2p}{dV^2} = 0 \quad (3.3)$$

W punkcie tym parametry punktu krytycznego

$$T_{kr.} = \frac{8a}{27bR}; \quad V_{kr.} = 3b; \quad p_{kr.} = \frac{a}{27b^2} \quad (3.4)$$

3.3 Płyny nadkrytyczne

W punkcie krytycznym kończy się krzywa równowagi ciecz-para. Gazy i ciecze określa się wspólną nazwą płyny, a w warunkach powyżej punktu krytycznego – płyny nadkrytyczne. Ze wzrostem temperatury do $T_{kr.}$ zaciera się granica między fazą ciekłą a gazową. Ze wzrostem temperatury zmniejsza się napięcie powierzchniowe, a w $T_{kr.}$ osiąga wartość zero, czemu towarzyszy zanikanie granicy międzyfazowej a utworzona faza (płyn nadkrytyczny) wykazuje właściwości pośrednie pomiędzy właściwościami cieczy i gazów.

Płyny nadkrytyczne wykorzystuje się na przykład w metodzie rozdzielania zwanej ekstrakcją nadkrytyczną. Za pomocą ekstrakcji nadkrytycznej można wydobywać z roślin pożądane składniki, pozostawiając niepożądane. Dodatkowym atutem tej metody jest łatwość pozbycia się rozpuszczalnika po ekstrakcji.

Płyny nadkrytyczne stosuje się także do prowadzenia w nich (jako rozpuszczalnikach) wielu reakcji.

3.4 Wirialne równania stanu – gaz rzeczywisty

Stany gazów pod bardzo niskimi ciśnieniami w wysokiej temperaturze dążą do stanu gazu doskonałego. Ze wzrostem ciśnienia i spadkiem temperatury odchylenia rosną.

Stan gazu można zatem wyrazić za pomocą równania w którym do wyrażenia opisującego stan gazu doskonałego doda się wyrazy opisujące te odchylenia.

$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right) \quad (3.5)$$

Gdzie B i C są to odpowiednio pierwszy i drugi współczynnik wirialny. Współczynniki wirialne są funkcjami temperatury i opisują wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych na stan gazu.

3.5 Stan ciekły

Stan pośredni między stanem stałym a stanem gazowym:

- W niskiej temperaturze pokrewny kryształom, w temperaturze wyższej bliższy gazom
- Uzyskiwany poprzez topienie substancji stałych lub skraplanie gazów.

Odległości międzycząsteczkowe w cieczach są mniejsze niż w gazach (siły wzajemnego oddziaływania większe). Dlatego ciecz zachowują własną objętość, wykazują niewielką ściśliwość i w porównaniu z gazami mniejszą rozszerzalność termiczną.

Ciekły stan skupienia jest bardzo trudny do matematycznego opisu. Nie ma uniwersalnego równania podobnego do tego dla gazów.

Wskaźnikami charakteryzującymi ciecze są:

- gęstość
- lepkość
- napięcie powierzchniowe

Dla substancji czystych chemicznie w określonej temperaturze i pod określonym ciśnieniem wielkości te są stałe.

3.5.1 Gęstość

Gęstość definiuje równanie:

$$d = \frac{m}{V}$$

Gęstość cieczy jest na ogół dużo większa niż gazów, a mniejsza niż ciał stałych.

Gęstość zależy od temperatury ponieważ objętość zmienia się z temperaturą (wyjątek – woda)

Popularne metody pomiaru gęstości:

- piknometryczna (piknometr to naczynie stalowe lub szklane, które pozwala na dokładny pomiar masy cieczy o ściśle określonej objętości)
- areometryczna lub użycie wagi hydrostatycznej

3.5.2 Współczynnik załamania światła

Rozchodzenie się fal elektromagnetycznych w danym ośrodku (fazie) zależy od jego wewnętrznej struktury molekularnej.

Faza jest zbudowana z różnych atomów lub cząsteczek i należących do nich poruszających się elektronów. Poruszające się elektrony wytwarzają pole elektromagnetyczne które oddziałuje na przechodzące przez jej wnętrze fale elektromagnetyczne zmieniając szybkość rozchodzenia się tych fal. Wpływ fazy na szybkość rozchodzenia się fal elektromagnetycznych najłatwiej można zaobserwować na powierzchni pomiędzy dwiema fazami, gdy fala elektromagnetyczna przechodzi przez tę powierzchnię.

Jeżeli ośrodek silniej oddziałuje na promienie światła to mówimy, że jest gęstszy optycznie, a jeżeli słabiej to mówimy że jest rzadszy optycznie.

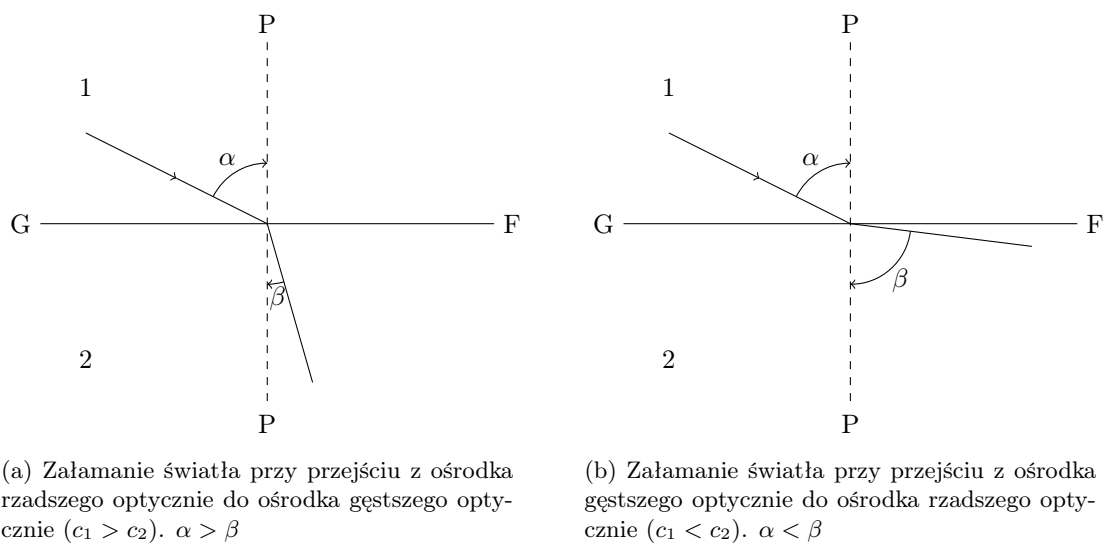


Figure 1: Załamanie światła. GF – granica faz, PP – prostopadła do powierzchni granicy faz, 1 – ośrodek 1, 2 – ośrodek 2, α – kąt padania, β – kąt załamania

Wzór Snelliusa umożliwia obliczenie względnego współczynnika załamania światła

$$n_{2,1} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{c_1}{c_2} \quad (3.6)$$

- gdzie: $n_{2,1}$ – względny współczynnik załamania światła fazy 2 względem fazy 1
 α – kąt padania
 β – kąt załamania
 c_1 – prędkość światła w fazie pierwszej
 c_2 – prędkość światła w fazie drugiej

Bezwzględny współczynnik załamania światła danej fazy definiuje się względem próżni

$$n_1 = \frac{c}{c_1} \quad (3.7)$$

Współczynnik załamania światła zależy od długości fali – jest to dyspersja światła

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad (3.8)$$

gdzie: A i B – stałe dodatnie charakterystyczne dla danego ośrodka.

Współczynnik załamania światła maleje ze wzrostem długości fali. Najczęściej podaje się n dla linii D widma sodowego ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$)

Współczynnik załamania światła zależy także od temperatury. Dla większości cieczy organicznych współczynniki temperaturowe są ujemne – wzrost temperatury powoduje zmniejszenie współczynnika załamania światła (o $3,5 - 5,5 \cdot 10^{-4}$ na 1 K)

Współczynnik załamania światła roztworów ciekłych zmienia się wraz ze zmianą stężenia. Zależność

$$n = f(c)$$

Zwaną krzywą wzorcową wyznaczoną w pomiarze dla serii roztworów o znanych stężeniach można wykorzystać od określenia stężenia badanego roztworu tych samych substancji (analiza ilościowa).

Dla niektórych substancji zależność ma charakter prostoliniowy (np. białka w surowicy krwi)

3.5.3 Refrakcja molowa

Współczynnik załamania jest związany z refrakcją molową R . Zależność ta jest nazywana równaniem Lorentza-Lorenza.

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}; \quad [R] = \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right] \quad (3.9)$$

gdzie: R – refrakcja molowa
 n – współczynnik załamania światła
 M – masa molowa
 d – gęstość

Refrakcja molowa oznacza objętość jaką zajmą cząsteczki w 1 molu substancji

Refrakcja właściwa oznacza natomiast objętość jaką zajmują cząsteczki w 1g substancji

$$r = \frac{R}{M} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \quad (3.10)$$

gdzie: r – refrakcja właściwa
 n – współczynnik załamania światła
 M – masa molowa
 d – gęstość

3.5.4 Refrakcja molowa – zastosowanie

Refrakcja molowa jest wielkością stałą, charakterystyczną dla danego związku chemicznego. Nie zależy od temperatury i od ciśnienia, ani nawet od stanu skupienia, zależy tylko od długości fali świetlnej, dla której jest wyznaczana.

Refrakcja molowa substancji chemicznej jest wielkością addytywną, to znaczy że jest sumą udziałów refrakcji molowych atomów i grup atomów oraz wiązań (wartości udziałów można znaleźć w tablicach) występujących w cząsteczce danego związku, czyli:

$$R = \sum_i n_i R_i$$

Refrakcja molowa jest także wielkością konstytutywną. Oznacza to, że zależy od sposobu powiązania wszystkich atomów w cząsteczce.

- Korzystając z refrakcji molowej atomów i wiązań można obliczyć refrakcję molową związku chemicznego gdy znany jest jego wzór sumaryczny.
- Refrakcję można wyznaczyć także doświadczalnie mierząc w danej temperaturze współczynnik załamania światła i gęstość substancji.
- Porównując wyznaczoną doświadczalnie wartość refrakcji molowej z wartościami obliczonymi teoretycznie dla prawdopodobnych struktur (izomerów konstytucyjnych) badanego związku, można określić jego rzeczywistą strukturę

W celu potwierdzenia tożsamości cieczy organicznej o znanym wzorze sumarycznym należy:

1. obliczyć dokładną masę molową badanego związku
2. zmierzyć gęstość badanej cieczy
3. zmierzyć współczynnik załamania światła
4. obliczyć eksperymentalną wartość refrakcji molowej
5. rozważyć wszystkie możliwe izomery konstytucyjne związku o podanym wzorze chemicznym
6. korzystając z tabel obliczyć teoretyczne refrakcje molowe z udziałów atomów i wiązań dla wszystkich możliwych struktur

Refrakcja której wartość jest najbardziej zbliżona do refrakcji eksperymentalnej odpowiada strukturze szukanego związku

3.6 Ebulliometria

Podwyższenie temperatury wrzenia

- Wprowadzenie do substancji A niewielkiej ilości nielotnej substancji B powoduje obniżenie prężności pary o $p \approx p_a x_a$
- Roztwór można doprowadzić do wrzenia w temperaturze wyższej niż temperatura wrzenia rozpuszczalnika
- Podwyższenie temperatury wrzenia roztworu ΔT_w , jest wprost proporcjonalne do ułamka molowego substancji rozpuszczonej B

$$\Delta T_w = \frac{R(T_{wA})^2}{\Delta H_{parA}^\circ} x_B = \frac{E_A}{M_A} x_B \quad (3.11)$$

gdzie: E_A – stała ebullioskopowa

3.7 Kriometria

Obniżenie temperatury krzepnięcia

- Dodatek nielotnej substancji B powoduje obniżenie temperatury krzepnięcia roztworu w stosunku do temperatury krzepnięcia rozpuszczalnika
- Obniżenie temperatury krzepnięcia ΔT_k , jest wprost proporcjonalne do ułamka molowego substancji rozpuszczonej

$$s\Delta T_k = \frac{R(T_{kA})^2}{\Delta H_{topA}^\circ} x_B = \frac{K_A}{M_A} x_B \quad (3.12)$$

s gdzie: E_A – stała krioskopowa

3.8 Równowaga ciec-ciecz

Równowaga ciec-ciecz jest przykładem równowag fazowych.

Jest to układ dwuskładnikowy dwufazowy, w którym liczba stopni swobody wynosi:

$$z = s - f + 2 = 2$$

Aby diagram fazowy przedstawić na płaszczyźnie należy ustalić jeden z parametrów. W przypadku równowagi ciec-ciecz zwykle jest to stałe ciśnienie.

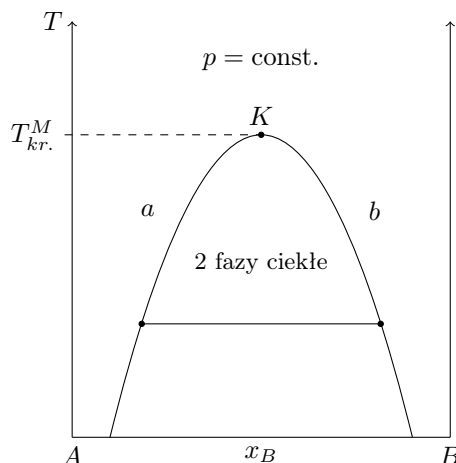


Figure 2: Typowy diagram fazowy ciec-ciecz

- gdzie: a, b – krzywa binodalna (roztwory nasycone względem siebie)
 K – krytyczny punkt mieszalności (górny)
 T_K^M – temperatura krytyczna mieszalności (górna)
 $I_{a/b}$ – konoda (cięciwa równowagi)

3.8.1 Ekstrakcja

Jeżeli dwa rozpuszczalniki nie mieszają się ze sobą to możemy do tego układu dodać wybraną substancję. W wyniku ustalania się równowagi substancja ta rozpuszcza się w obu cieczach (układ dwufazowy). Jeżeli każda z cieczy ma inną zdolność do rozpuszczania tej substancji to różna jej ilość znajdzie się w obu fazach ciekłych. w równowadze.

Podobna równowaga ustali się gdy do roztworu substancji doda się rozpuszczalnika który nie miesza się z pierwotnym roztworem. Wymiana substancji pomiędzy rozpuszczalnikiem zachodzi na granicy faz. W celu zwiększenia powierzchni międzyfazowej i skrócenia czasu ustalania się równowagi ciecz wytrząsa się w rozdzielaczu.

Warunkiem koniecznym do przeprowadzenia ekstrakcji jest wybranie rozpuszczalnika który nie miesza się z rozpuszczalnikiem w roztworze pierwotnym. Powinien on także dobrze rozpuszczać wyodrębnianą substancję, co powoduje że ta substancja przechodzi przez granicę faz do dobranego rozpuszczalnika.

3.8.2 Prawo Nernsta

Jeżeli do układu zawierającego dwie niemieszające się ze sobą ciecze wprowadzimy trzeci składnik rozpuszczający się oby cieczach to po ustaleniu się stanu równowagi stosunek stężeń wprowadzonej substancji w obu fazach jest wielkością stałą w danej temperaturze niezależną od ilości wprowadzonej substancji

$$k = \frac{c_o}{c_w} = \frac{\frac{a_o}{V_o}}{\frac{a_w}{V_w}} \quad (3.13)$$

- gdzie: k – stężeniowy współczynnik podziału substancji
 c_o – stężenie molowe substancji w jednym rozpuszczalniku (organicznym)
 c_w – stężenie molowe substancji w drugim rozpuszczalniku (najczęściej wodnym)

Ekstrakcja to usuwanie rozpuszczonej substancji z rozpuszczalnika ciekłego przez wytrząsanie roztworu z innym rozpuszczalnikiem

- Rozpuszczalniki nie mogą się rozpuszczać jeden w drugim
- Ogranicza się ilość rozpuszczalnika do minimum
- Szuka się rozpuszczalnika o dużej wartości współczynnika podziału
- Często stosuje się bardziej efektywną ekstrakcję wielokrotną mniejszymi porcjami rozpuszczalnika

Jeżeli w fazie wodnej o objętości V_w znajduje się masa a substancji, to po jednokrotnej ekstrakcji rozpuszczalnikiem organicznym o objętości V_o , podzieli się ona na dwie fazy $a = a_1 + a_{o1}$

$$k = \frac{\frac{a_{o1}}{V_o}}{\frac{a_1}{V_w}} = \frac{\frac{a-a_1}{V_o}}{\frac{a_1}{V_w}}$$

$$a_1 = a \frac{V_w}{k \cdot V_o + V_w}$$

Po dwóch ekstrakcjach

$$a_2 = a_1 \frac{V_w}{k \cdot V_o + V_w} = a \left(\frac{V_w}{k \cdot V_o + V_w} \right)^2$$

Po n ekstrakcjach taką samą objętością rozpuszczalnika organicznego w roztworze wodnym pozostanie a_n gramów substancji

$$a_n = a \left(\frac{V_w}{k \cdot V_o + V_w} \right)^n \quad (3.14)$$

Tym mniej substancji pozostaje w fazie wodnej im:

- Większa wartość k ,
- Większa wartość V_o (ale trudniej odzyskać substancję)
- Większa liczba powtórzeń ekstrakcji.

Prawo Nernsta jest wyrażone za pomocą stężeń jest spełnione tylko w przypadku roztworów rozcieńczonych. W przypadku roztworów stężonych wpisuje się aktywność substancji rozpuszczonych w obydwu rozpuszczalnikach.

$$k = \frac{a_o}{a_w} \quad (3.15)$$

W przypadku gdy substancja poddawana ekstrakcji ulega dysocjacji w fazie wodnej lub asocjacji w fazie organicznej, prawo podziału jest spełnione dla konkretnej formy substancji np. monomeru niezdysoncjowanej cząsteczki kwasu. Ponieważ zwykle określamy całkowite stężenie substancji w obu fazach, to stężenia te są związane zmodyfikowaną formą prawa podziału, zależną od zjawisk zachodzących w roztworach.

3.8.3 Modyfikacja prawa podziału – dysocjacja substancji w fazie wodnej

Jeżeli w fazie wodnej jest słaby elektrolit, to ulega on częściowej dysocjacji, opisywanej stałą równowagi

$$K_d = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]} = \frac{c_{zdys}^2}{c_{nzdys}} = \frac{\alpha^2 c_w}{1 - \alpha}$$

Po przekształceniu

$$c_{nzdys} = (1 - \alpha)c_w = \frac{2c_w + K_d - \sqrt{K_d^2 + 4K_d c_w}}{2}$$

Do fazy organicznej przechodzą tylko niezdysoncjowane cząsteczki i prawo Nernsta odnosi się właśnie do nich

$$k_n = \frac{c_o}{c_{nzdys}} \implies c_o = k_n c_{nzdys} = (1 - \alpha)c_w k_n$$

gdzie: α – stopień dysocjacji

Współczynnik podziału wyznaczany doświadczalnie to

$$k = \frac{c_o}{c_w} = (1 - \alpha)k_n \quad (3.16)$$

Przy czym, dla bardzo niskich stopni dysocjacji $k \approx k_n$

3.8.4 Modyfikacja prawa podziału asocjacja substancji w fazie organicznej

Stała dimeryzacji

$$K_2 = \frac{c_2}{c_1^2}$$

gdzie: c_2 – stężenie dimerów

c_1 – stężenie monomerów

Przy czym przyjmujemy, że

$$c_o = c_1 + 2c_2$$

Wówczas

$$k = \frac{c_o}{c_w} = \frac{c_1 + 2c_2}{c_w} = \frac{c_1 + 2K_2c_1^2}{c_w} = \frac{c_1}{c_w} + 2K_2 \cdot \frac{c_1^2 \cdot c_w}{c_w^2}$$
$$k = k_1 + 2K_2 \cdot k_1^2 \cdot c_w \quad (3.17)$$

gdzie: k_1 – współczynnik podziału monomerów

4. KINETYKA REAKCJI

Kinetyka zajmuje się badaniem szybkości reakcji chemicznej.

Znajomość szybkości reakcji pozwala na

- Określenie jak szybko zużywane są substraty ulegając przemianie w produkty
- Określenie w jaki sposób możemy wpływać na szybkość reakcji chemicznych przy pomocy różnych czynników, takich jak: temperatura, ciśnienie, stężenie reagentów, obecność katalizatorów
- Określenie jak szybko osiągany jest stan równowagi reakcji w danej mieszaninie reakcyjnej
- Badanie nad mechanizmem reakcji chemicznej – tzn. poznanie elementarnych etapów reakcji

4.1 Szybkość reakcji

Aby określić szybkość reakcji w sposób niezależny od rodzaju substratów wprowadzono pojęcie postępu reakcji (liczby postępu reakcji)

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (4.1)$$

gdzie: dn_i – zmiana liczby moli składnika

ν_i – współczynnik stechiometryczny i-tego reagenta (ujemny dla substratu)

Zgodnie z założeniem IUPAC szybkość wyrażamy w postaci stosunku zmiany postępu reakcji do czasu, w którym ta zmiana nastąpiła

$$J = \frac{d\xi}{dt} = \frac{dn_i}{\nu_i dt} \quad (4.2)$$

Częściej jednak stosuje się szybkość reakcji wyrażaną zmianami stężenia w czasie.

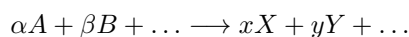
Jeżeli objętość układu (V) w czasie dt nie ulega zmianie, to po podzieleniu równania (4.2) stronami przez V otrzymujemy

$$v = \frac{J}{V} = \frac{dn_i}{\nu_i V dt} = \frac{dc_i}{\nu_i dt} \quad (4.3)$$

Konieczność stosowania pochodnych do definiowania szybkości reakcji wynika z faktu, że zmienia ona w czasie trwania reakcji. Nie można zdefiniować szybkości reakcji dla całego procesu, a tylko prędkość chwilową, definiowaną przez stosunek zmian stężenia reagenta w nieskończenie małym odcinku czasu.¹

Dla każdego czasu t szybkość reakcji w tym czasie jest równa współczynnikowi kierunkowemu stycznej do krzywej $c = f(t)$

Dla reakcji:



¹Wyjątkiem jest reakcja zerowego rzędu, w której szybkość reakcji jest stała i niezależna od aktualnego stężenia reagentów

Szybkość reakcji w danej chwili można zdefiniować za pomocą pochodnej ze stężenia dowolnego reagenta względem czasu

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{dc_B}{dt} = \dots = \frac{1}{x} \frac{dc_X}{dt} = \frac{1}{y} \frac{dc_Y}{dt}$$

Czynniki wpływające na szybkość reakcji

- rodzaj i stężenie reagujących substancji (lub ciśnienie cząstkowe jeżeli reakcji przebiega w fazie gazowej) oraz rozdrobnienie reagentów. Im większe stężenie substancji, ciśnienie cząstkowe lub rozdrobnienie tym reakcja przebiega szybciej.
- Szybkość reakcji zależy od stężenia substratów biorących w niej udział w sposób, który można przedstawić ilościowo za pomocą równania kinetycznego reakcji

$$v = k \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \cdot c_C^\gamma \dots$$

Równanie kinetyczne reakcji jest równaniem empirycznym, co oznacza, że wartość współczynników α , β , γ można wyznaczyć wyłącznie doświadczalnie.

- wykładniki potęgowe $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ noszą nazwę rzędu reakcji względem poszczególnych reagentów A, B, C, \dots ich suma to ogólny rząd reakcji

$$n = \alpha + \beta + \gamma + \dots$$

- współczynnik proporcjonalności w równaniu kinetycznym nosi nazwę stałej szybkości reakcji
- temperatura
- obecność katalizatorów

4.2 Reakcje proste i złożone

Tylko nieliczne reakcje mają prosty przebieg. Mówimy, że ta reakcje proste (elementarne). W reakcji prostej może być utworzone lub zerwane tylko jedno wiązanie chemiczne.

Większość ro reakcje złożone których przebieg opisują równania kinetyczne zawilej postaci.

Równanie stechiometryczne jest bilansem całościowym szczególnie przebieg oddaje mechanizm reakcji, czyli zestaw reakcji elementarnych składających się na reakcję złożoną. Zbiór reakcji elementarnych zachodzących podczas reakcji złożonej jest zwykle nazywany jej mechanizmem.

O szybkości reakcji wieloetapowej decyduje najwolniejszy etap.

Reakcje złożone

- reakcje równoległe – np. nitrowanie fenolu.
- następce – produkt pierwszej reakcji może reagować z jednym z substratów dając produkt drugiej reakcji
- reakcje odwracalne – np. dysocjacja słabego kwasu
- reakcje łańcuchowe – np. polimeryzacja łańcuchowa

4.3 Częsteczkowość (molekularność) reakcji

Liczba cząsteczek (także atomów, rodników lub jonów) biorących udział w reakcji elementarnej (prostej) nazywana jest molekularnością reakcji.

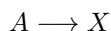
Pojęcie molekularności nie dotyczy całej reakcji, tylko jej pojedynczego etapu.

W zależności od molekularności dzielimy na

- jednocząsteczkowe (monomolekularne) – np. reakcja izomeryzacji, reakcje rozkładu termicznego
- dwucząsteczkowe (bimolekularne) – najbardziej rozpowszechnione
- trójcząsteczkowe (trimolekularne) – bardzo rzadkie (np. procesy rekombinacji dwu atomów lub małych rodników). Ich istnienie jest przedmiotem polemiki akademickiej.

4.4 Reakcje pierwszego rzędu

Reakcje postaci



Nazywamy reakcjami pierwszego rzędu

$$v = \frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A$$

$$\frac{dc_A}{c_A} = k \cdot dt$$

Całkując równanie w granicach czasu od $t = 0$ do t i odpowiadających im stężeń otrzymujemy

$$\int_{c_A^0}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = \int_0^t k dt$$

Czyli

$$\ln \frac{c_A^0}{c_A} = -k \cdot t \quad \text{lub} \quad c_A = c_A^0 e^{-kt}$$

Zależność tę można także zlinearyzować

$$\ln c_A = -kt + \ln c_A^0$$

Korzystając ze wzoru opisującego zmiany stężenia można obliczyć czas t potrzebny do zmniejszenia stężenia substancji A z c_A^0 do c_A

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{c_A^0}{c_A}$$

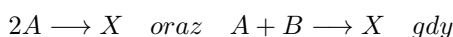
Czas w którym przereaguje połowa substratu nazywa się czasem połowicznej przemiany

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{c_A^0}{\frac{1}{2}c_A^0} = \frac{\ln 2}{k}$$

W taki sam sposób można interpretować także reakcje drugiego rzędu kiedy jeden ze składników występuje w dużym nadmiarze i jego stężenie praktycznie się nie zmienia. Nazywamy je reakcjami pseudopierwszego rzędu.

4.5 Reakcje drugiego rzędu

Najprostsze przykłady takich reakcji to:



$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^2 \quad \text{czyli} \quad -\frac{dc_A}{c_A^2} = k dt$$

Całkując równanie w granicach czasu i odpowiadających im stężeń otrzymujemy

$$\int_{c_A^0}^{c_A} \left(-\frac{1}{c_A^2} \right) dc_A = \int_0^t k dt \implies \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_A^0} = kt$$

Przekształcając otrzymując zależność można wyznaczyć czas t potrzeby do zmniejszenia stężenia substancji A z c_A^0 do c_A

Czas połowicznej przemiany

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} = \left(\frac{1}{\frac{1}{2}c_A^0} - \frac{1}{c_A^0} \right) = \frac{1}{kc_A^0}$$

4.6 Reakcje zerowego rzędu

Przykładem reakcji zerowego rzędu są reakcje fotochemiczne – szybkość reakcji zależy od ilości dostarczonej energii promieniowania a nie od stężenia substratów i czasu.

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^0$$

$$dc_A = -k \cdot dt$$

Całkując równanie w granicach czasu i odpowiadających im stężeń otrzymujemy

$$\int_{c_A^0}^{c_A} dc_A = - \int_0^t k dt$$

$$k = \frac{c_A^0 - c_A}{t}$$

Przekształcając zależność stężenia od substratu A od czasu można wyznaczyć czas t potrzeby do zmniejszenia stężenia substancji A z c_A^0 do c_A

$$\tau_{1/2} = \frac{c_A^0}{2k}$$

4.7 Doświadczalne określenie rzędu reakcji

Otrzymane wyniki pomiarów zmian stężeń substratu w czasie nanosimy na wykres w odpowiednim układzie współrzędnych (pozwalającym na linearyzację wykresu).

Nieliniowość zależności oznacza że reakcja nie jest reakcją I rzędu. W reakcji pierwszego rzędu zależność jest liniowa.

Jeżeli zależność między odwrotnością stężenia a czasem jest liniowa oznacza to że reakcja jest reakcją II rzędu. Współczynnik kierunkowy prostej jest stałą szybkości reakcji.

4.7.1 Wpływ temperatury

Szybkość reakcji w znacznym stopniu zależy od temperatury.

Podwyższenie temperatury o 10K powoduje 2-4 krotny wzrost szybkości reakcji, więc podwyższenie temperatury o 100K powoduje że szybkość reakcji zwiększa się $20^{10} - 4^{10}$ razy.

Zdefiniowano współczynnik temperaturowy stałej szybkości reakcji

$$\alpha = \frac{k_{T=10}}{k_T}$$

Dokładniej zależność od temperatury określa empiryczne równanie Ahreniusa [UZUPLNIC]

Teoria zderzeń aktywnych – Teorię tę opracował Ahrenius a rozwinął Lewis.

Rozważmy reakcje zachodzącą w wyniku zderzenia podwójnego. Nie wszystkie zderzenia są efektywne. Przyjęto że efektywne są tylko te zderzenia cząsteczek które są obdarzone energią większą o E_a od średniej energii cząsteczek substratów. E_a jest zwana energią aktywacji.

Z kinetycznej teorii gazów wiadomo że w gazie o temperaturze T ułamek cząsteczek obdarzonych energią większą o E_a od ich energii średniej wynosi

$$e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Gdyby każde zderzenie było efektywne stała szybkości wyznaczana przez całkowitą częstość zderzeń podwójnych wynosiłaby k

$$\frac{k}{k_0} = e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} = b + a \frac{1}{T}$$

Stałą b można obliczyć z częstości zderzeń następujących w gazie nazywa się b czynnikiem częstości. Oprócz odpowiedniej energii zderzających się cząsteczek konieczne jest jeszcze aby zderzały się ze sobą określone części cząsteczek.

Równanie na stałą k_a należy uzupełnić o liczbę ułamkową P – czynnik steryczny.

$$k = k$$

4.7.2 Wyznaczanie energii aktywacji

Wyprowadzając na podstawie teorii zderzeń Arrheniusa równanie opisujące zależność stałej szybkości od temperatury ma postać

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Gdzie A jest stałą charakterystyczną dla danego układu reakcyjnego

$$E_a = \text{uzupemnic}$$

4.8 Reakcje w roztworach ciekłych

4.8.1 Teoria zderzeń aktywnych

Mechanizm reakcji zachodzących w roztworach ciekłych jest bardziej skomplikowany ale istotne etapy reakcji pozostają takie same, a zależność stałej szybkości reakcji od temperatury opisuje równanie Arrheniusa

- w cieczy cząsteczki poruszają się wolniej niż w gazie
- częstość zderzeń cząsteczek w cieczy jest znacznie mniejsza od liczby zderzeń jaką obserwowalibyśmy gdyby cząsteczki te znajdowały się w takim samym stężeniu w fazie gazowej
- Zmieszona ruchliwość cząsteczek substratów powoduje że spotkanie cząsteczek trwa dłużej

4.8.2 Teoria stanu przejściowego

Teoria zderzeń zakłada że cząsteczka o przeciętnej energii przed wejściem w reakcję musi uzyskać na skutek zderzeń z innymi cząsteczkami nadmiar energii tj. energię aktywacji.

Cząsteczki substratów zderzając się przechodzą do stanu aktywnego. Uzyskany nadmiar energii jest następnie oddawany przez produkty w dalszych zderzeniach.

Stan aktywny opisuje teoria stanu przejściowego. Przyjmuje ona, że w podczas zderzenia cząsteczek substratów wytwarza się zespół atomów zwany kompleksem aktywnym (przejściowym). obdarzony energią większą od średniej energii cząsteczek substratów i produktów o energię aktywacji.

Kompleks aktywny jest nietrwały i rozpada się tworząc cząsteczki produktów lub z powrotem cząsteczki substratów.

Kompleks aktywny powstaje z racji tego, że poziom energii cząsteczek jest zróżnicowany – zajście reakcji i powstanie kompleksu aktywnego nie wymaga dostarczenia energii.

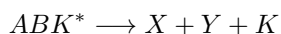
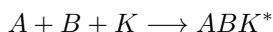
4.9 Reakcje katalizowane

Katalizator jest to substancja która przyspiesza reakcję chemiczną, a po zakończeniu reakcji zostaje odtworzona. Zjawisko przyspieszania reakcji chemicznych przez katalizatory nazywamy katalizą.

Katalizatory nie mają wpływu na położenie stanu równowagi danego procesu chemicznego, tylko przyspieszają jego osiągnięcie.

Substancji katalizującej często nie uwzględnia się w równaniu stechiometrycznym, a tylko czasem podaje się jego rodzaj nad lub pod strzałką w równaniu.

Reakcja ta przebiega w obecności katalizatora K , przez co najmniej dwa następujące etapy:



Ogólny mechanizm reakcji katalitycznym (homogenicznej i heterogenicznej) daje się sprowadzić do tworzenia przejściowego połączenia katalizatora z substratem – kompleksu aktywnego.

Właściwością reakcji katalizowanej jest to, że jest ona szybsza niż trąkcie bezpośrednie przebiegające bez udziału katalizatora.

Działanie katalizatora sprowadza się do obniżenia energii aktywacji katalizowanej reakcji, a w konsekwencji do zwiększenia wartości stałej szybkości tej reakcji.

Obniżenie poziomu energetycznego kompleksu przejściowego oznacza zwiększenie szybkości zarówno reakcji w prawo ja i w lewo.

Poszczególne etapy reakcji katalitycznej mogą być reakcjami prostymi lub też składać się z kilku kolejnych procesów elementarnych.

4.10 Metody badania szybkości reakcji

Metody badania szybkości reakcji sprowadzają się do badania zmian stężenia reagentów w zależności od czasu zachodzącej reakcji. Pozwala ro określić stałą k oraz rząd reakcji względem poszczególnych reagentów.

Metody badania szybkości reakcji można podzielić pod względem sposobu określenia zmian stężenia w czasie trwania reakcji na:

- metody chemiczne – polegają na pobieraniu po różnych czasach trwania reakcji próbek mieszaniny reakcyjnej a następnie określeniu odpowiednią metodą analityczną stężenia reagentów
- metody fizyczne – polegają na badaniu zmian stężenia substratów w określonych odstępach czasu poprzez śledzenie zmian wielkości fizycznej która jest proporcjonalna do stężenia roztworu.

Wielkość fizyczna którą mierzymy badając szybkość reakcji metodą fizyczną dobieramy w zależności od natury reagentów.

4.10.1 Reakcja inwersji sacharozy

Sacharoza jest disacharydem złożonym z D-glukozy i D-fruktozy połączonych wiązaniem glikozydowym. W roztworze wodnym w obecności katalizatora wiązanie glikozydowego ulega rozerwaniu i powstają dwa cukry proste D-glukoza i D-fruktoza.

Ponieważ sacharoza (tak jak glukoza i fruktoza) to substancje optycznie czynne to do badania kinetyki tej reakcji zastosujemy metodę fizyczną polegającą na pomiarze kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła.

Stężenie sacharozy w mieszaninie reakcyjnej w chwili t jest wprost proporcjonalne do różnicy między kątem α skręcenia płaszczyzny spolaryzowanego światła zmierzony chwili t a kątem uzyskanym po zakończeniu reakcji α_2

Stosując do tej reakcji równania opisujące zmiany stężenia w reakcji I rzędu otrzymujemy [uzupełnic]

Stałą szybkości reakcji można obliczyć z z równania

$$k = \frac{1}{t} U_{\text{uzupełnic}}$$