

Elementy kinetyki chemicznej

Szczepan Bednarz

Aktualizacja 2020.12.12

Szybkość reakcji

Dla reakcji elementarnej:



można szybkość w przybliżeniu wyrazić jako:

$$r \approx \frac{\Delta B}{\Delta t} = -\frac{\Delta A}{\Delta t}$$

a dokładnie:

$$r = \frac{dB}{dt} = -\frac{dA}{dt}$$

Ogólnie:

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{X_i}{dt}$$

Wymiar (reakcje w roztworach):

$$[r] = \frac{\text{stężenie}}{\text{czas}} \text{ np. } \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

Szybkość jest funkcją czasu (szybkość chwilowa), gdy $t = t_0$ $r = r_0$, gdzie r_0 to szybkość początkowa

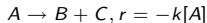
Szybkość reakcji - kilka rysunków na żywo

- ▶ zależność szybkości od czasu
- ▶ zależność stężenia od czasu
- ▶ wyznaczanie szybkości chwilowej i początkowej

Reakcje elementarne

► Pierwszego rzędu

► Postać różniczkowa:



► Postać całkowa:

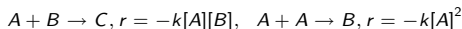
$$[A](t) = [A]_0 \exp(-kt)$$

► Wymiar k :

$$[k] = \frac{1}{\text{czas}} \text{ np. } 1/\text{s}, 1/\text{min itd.}$$

► Drugiego rzędu

► Postać różniczkowa:



► Postać całkowa:

$$\frac{1}{[A](t)} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

► Wymiar k :

$$[k] = \frac{1}{\text{stężenie} \cdot \text{czas}} \text{ np. } \frac{L}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

Bilans masy - kolejne spojrzenie

Rozważmy ogólne równanie bilansu masy wybranego reagenta (związku chemicznego):

$$\text{akumulacja} = \text{in} - \text{out} \pm \text{rxn}$$

w stanie **niestacjonarnym**:

$$\text{akumulacja} \neq 0$$

Dla uproszczenia, rozważania można ograniczyć (tymczasowo) do układów zamkniętych, czyli:

$$\text{in} = \text{out} = 0$$

a zatem (por. reaktor okresowy):

$$\text{akumulacja} = \pm \text{rxn}$$

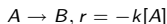
Przykładowo:

$$\text{akumulacja} = \frac{dA}{dt} = r_{A1} - r_{A2} + r_{A3}$$

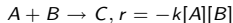
Równania kinetyczne

- ▶ Reakcje elementarne (składowe złożonych mechanizmów)

- ▶ pierwszego rzędu:



- ▶ drugiego rzędu:

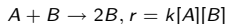


- ▶ Reakcje rzeczywiste (modele kinetyczne, równania kinetyczne empiryczne)

- ▶ rzędy ułamkowe, złożone wyrażenia algebraiczne np.:

$$r = -k[A]^{1.4}, r = -k[A]^{0.3}[B]^{1.2} \text{ lub } r = \frac{k[H_2][Br_2]^{1.5}}{[Br_2] + k'[HBr]}$$

- ▶ autokataliza np.:



- ▶ biotechnologia np.: model monoda

$$r = \frac{dX}{dt} = \mu X = \mu_{max} \frac{S}{K_S + S} X$$

- ▶ ... lub rzędy całkowite (pozorna prostota) np.:

$$r = -k[X]^2$$

Poza wykładem ...

- ▶ Wpływ temperatury
- ▶ Wyznaczanie postaci równań kinetycznych oraz k
- ▶ Układy otwarte
- ▶ Warunki nieizotermiczne
- ▶ Oscylacje stężeń, chaos w kinetyce chemicznej