

KINETYKA CHEMICZNA

Prawa termodynamiki chemicznej pozwalają nam przewidzieć tylko możliwy kierunek przemian w układzie reagentów oraz ilość poszczególnych składników znajdujących się w układzie w momencie osiągnięcia stanu równowagi. Przy obecnym stanie wiedzy, o tym w jaki sposób zmienia się w czasie skład reagentów w układzie, w którym zachodzi przemiana chemiczna, możemy się dowiedzieć głównie na drodze empirycznej. Dział chemii fizycznej zajmujący się badaniem szybkości reakcji chemicznych, ustalaniem ich mechanizmu a także wpływem różnych czynników (np. stężenia reagentów, temperatury, katalizatorów, promieniowania) na ich przebieg nazywamy kinetyką chemiczną.

Wyniki badań szybkości przemian w układzie reagującym i wpływu na nią różnych czynników są często wykorzystywane w praktyce do projektowania technologii otrzymywania różnego rodzaju produktów chemicznych. Z kolei poznanie mechanizmu reakcji na poziomie molekularnym pozwala przewidzieć teoretycznie warunki korzystne do szybkiego przebiegu projektowanych reakcji

Pojęcie szybkości reakcji chemicznej

Miarą zmian w czasie układu reagującego jest szybkość reakcji. Średnia szybkość reakcji w przedziale czasu t jest to stosunek przyrostu stężenia produktu lub ubytek stężenia substratu do czasu, w którym ta zmiana nastąpiła. W zależności od tego czy mierzymy zmiany stężenia substratu czy też produktu równanie na średnią szybkość reakcji może mieć dwie postaci:

$$V = - \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (1)$$

$$V = + \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (2)$$

znak + odnosi się do przyrostu stężenia produktów, znak - do ubytku stężenia substratów

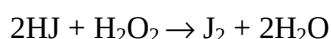
Ponieważ wszystkie substraty wyczerpują się w czasie przebiegu reakcji w ilościach równoważnych, jest oczywiście obojętne, stężenie którego z nich wybierzemy do pomiaru jej szybkości.

Podczas przebiegu dowolnej reakcji chemicznej wskutek wyczerpywania się reagujących substancji szybkość reakcji ciągle maleje. Do określenia rzeczywistej szybkości reakcji w danej chwili wprowadzono pojęcie chwilowej szybkości reakcji. Chwilową szybkość reakcji chemicznej określa granica ilorazu różnicowego $\Delta c / \Delta t$, gdy Δt dąży do zera, czyli pochodna stężenia względem czasu, dc/dt

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta x}{\Delta t} = v \quad (3)$$

Dla reakcji, których współczynniki stechiometryczne są różne od jedności szybkość reakcji będzie równa pochodnej stężenia (względem czasu) dowolnego reagenta podzielonej przez współczynnik stechiometryczny tego reagenta.

Tak np. dla reakcji



$$v = -\frac{1}{2} \times \frac{d[\text{HJ}]}{dt} = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{d[\text{J}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \times \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \times \text{s}} \right] \quad (4)$$

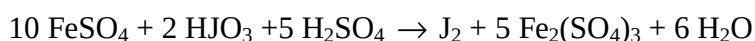
Do pomiaru szybkości reakcji stosuje się różne metody. Zazwyczaj w stałej temperaturze pobiera się próbki reagującego układu w ściśle określonym czasie od początku reakcji i oznacza w nich stężenie substratu lub produktu na drodze miareczkowania, wytrącania osadów itp.

Dokładniejsze wyniki można uzyskać mierząc pewne wielkości fizykochemiczne reagującego układu, jak na przykład absorpcję światła, zmianę barwy, współczynnik załamania, skręcalność optyczną, przewodnictwo itp. Po pobraniu próbki reagującego układu, reakcję w próbce zatrzymuje na drodze chemicznej lub przez szybkie jej ochłodzenie. Najlepiej jednak jeśli postęp reakcji chemicznej śledzi się w całej mieszaninie reagującej bez pobierania określonych próbek. Jedną z częściej stosowanych metod jest np. umieszczenie mieszaniny reakcyjnej w termostатовanej kuwecie spektrofotometru i rejestrowanie zmian absorbancji jednego z reagentów przy pomocy rejestratora lub coraz częściej komputera.

Reakcje proste i złożone. Akt elementarny. Prawo działania mas. Równanie kinetyczne reakcji. Rząd i cząsteczkowość reakcji.

Zapisując równanie stechiometryczne reakcji podajemy zależności pomiędzy liczbami moli użytych substratów a liczbami moli otrzymanych produktów. Nie wnikamy przy tym, w jaki sposób substraty ulegają przemianie w produkty.

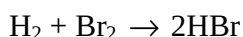
Zajście reakcji polegające ogólnie na zmianie liczby i typów wiązań pomiędzy atomami wymaga bezpośredniego kontaktu pomiędzy cząsteczkami, a więc zderzenia cząsteczek lub co najmniej ich zbliżenia na odległość porównywalną z długością wiązań. W przypadku cząsteczek o skomplikowanej strukturze istotnym składnikiem jest również wzajemna orientacja przestrzenna zderzających się drobin. Nieracjonalne byłoby więc przypuszczenie, że przebieg np. reakcji:



zachodzi w wyniku równoczesnego zderzenia siedemnastu cząsteczek i to odpowiednio zorientowanych geometrycznie.

Metodami rachunku prawdopodobieństwa można wykazać, że możliwość zderzenia maleje ze wzrostem liczby cząsteczek tak szybko, że wystąpienie równoczesnego zderzenia więcej niż trzech cząsteczek jest praktycznie wykluczone.

Wnioskujemy stąd, że przemiana substratów w produkty nie odbywa się bezpośrednio, lecz zachodzi poprzez pewną liczbę etapów pośrednich nazywanych **aktami elementarnymi** lub **etapami reakcji**, następujących w określonej sekwencji. Każdy z etapów zachodzi w wyniku jednoczesnego zderzenia lub znacznego zbliżenia się dwu lub najwyżej trzech cząsteczek. Liczba atomów lub cząsteczek, które muszą się zderzyć jednocześnie, aby mógł wystąpić akt elementarny nazywamy **cząsteczkowością reakcji**. Pojęcie cząsteczkowości dotyczy więc tylko jednego etapu reakcji złożonej i tylko w przypadku reakcji prostych (jednoetapowych) może dotyczyć całej reakcji. Weźmy jako przykład reakcję syntezy bromowodoru z bromu i wodoru:

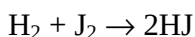


Przebieg tej reakcji nie jest tak prosty, jak to wynika z powyższego równania, lecz odbywa się poprzez szereg aktów elementarnych (etapów):

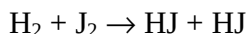
1. $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}^*$
2. $\text{Br}^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}^*$
3. $\text{H}^* + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}^*$ itd

Reakcja syntezy bromowodoru jest reakcją złożoną, przy czym etap pierwszy tej reakcji jest jednocząsteczkowy, zaś etapy drugi i trzeci są dwucząsteczkowe. Najczęściej spotykamy reakcje dwucząsteczkowe rzadziej jednocząsteczkowe i tylko bardzo rzadko reakcje trójcząsteczkowe.

W wyjątkowych tylko i nielicznych przypadkach reakcje chemiczne przebiegają bezpośrednio zgodnie z równaniem reakcji. Reakcje takie nazywamy reakcjami prostymi (jednoetapowymi). Dobrze poznaną **reakcją prostą** jest reakcja syntezy (rozpadu) jodowodoru:

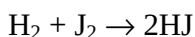


proces syntezy jodowodoru zachodzi w wyniku bezpośredniego zderzenia cząsteczki H_2 z cząsteczką J_2 . W chwili zderzenia następuje deformacja chmur elektronowych cząsteczek wodoru i jodu oraz może (ale nie musi) nastąpić ich przegrupowanie w taki sposób, że powstaną dwie cząsteczki jodowodoru:



Możliwy jest też akt odwrotny: w wyniku zderzenia dwu cząsteczek jodowodoru następuje przegrupowanie wiązań, w wyniku czego powstają cząsteczki wodoru oraz jodu.

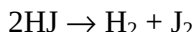
Fundamentalnym prawem kinetycznym prawdziwym w odniesieniu do aktu elementarnego, a więc również w odniesieniu do reakcji prostej jest **prawo działania mas** sformułowane przez C.M.Guldberga i P.Waagego. Zgodnie z tym prawem szybkość aktu elementarnego (reakcji prostej) jest proporcjonalna do aktualnych stężeń reagujących ze sobą cząsteczek. Tak więc dla aktu elementarnego:



otrzymamy wyrażenie:

$$v_1 = k_1 \times [\text{H}_2] \times [\text{J}_2] \quad (5)$$

zaś dla aktu elementarnego polegającego na rozpadzie cząsteczek jodowodoru:



otrzymamy wyrażenie:

$$v_2 = k_2 \times [\text{HJ}] \times [\text{HJ}] = k_2 \times [\text{HJ}]^2 \quad (6)$$

Wyrażenia (5) i (6) nazywamy **równaniami kinetycznymi reakcji**. Współczynnik proporcjonalności k występujący w równaniu kinetycznym reakcji nazywamy **stałą szybkości reakcji** (w tym wypadku reakcji prostej). Wartość stałej szybkości reakcji k zależy od charakteru reagujących substancji i od temperatury. Dla danej reakcji w stałej temperaturze stała k może ulec zwiększeniu lub zmniejszeniu pod wpływem katalizatora. Gdy stężenia molowe substratów są równe jedności, wówczas stała szybkości reakcji jest równa szybkości reakcji ($v = k$). Wymiar stałej szybkości reakcji zależy od rzędu reakcji i dla reakcji pierwszego i drugiego rzędu przybiera odpowiednio wartości: $[k] = \text{min}^{-1}$ i $[k] = \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{min}^{-1}$.

Na podstawie dużej liczby doświadczeń wykazano że dla reakcji złożonych równanie kinetyczne reakcji ma następującą postać ogólną

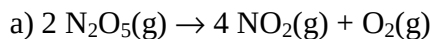
$$v = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \cdot C_C^\gamma \quad (7)$$

gdzie C_A , C_B i C_C to stężenia reagentów A B i C zaś α , β i γ to znalezione eksperymentalnie wykładniki potęg, do których należy podnieść stężenie danego reagenta. W przypadku reakcji prostej a więc takiej gdzie cała reakcja stanowi jeden akt elementarny, wykładniki potęg α , β , γ równają się liczbie reagujących cząsteczek. Dla reakcji złożonych współczynniki alfa beta gamma przyjmują na ogół wartości ± 2 , $\pm 3/2$, ± 1 , $\pm 1/2$ lub też 0, przy czym ich wartości nie mają żadnego związku ze współczynnikami stechiometrycznymi reagentów w równaniu chemicznym. W równaniu kinetycznym reakcji mogą wystąpić stężenia wszystkich reagentów, zarówno substratów jak i produktów.

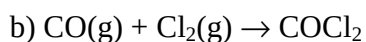
Sumę wykładników potęg α , β , γ w jakich występują stężenia reagentów w równaniu kinetycznym nazywamy **rzędem reakcji, n**.

$$n = \alpha + \beta + \gamma \quad (8)$$

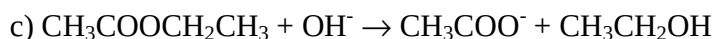
Oto kilka przykładów:



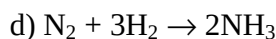
$$v = k [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (n = 1)$$



$$v = k [\text{CO}] [\text{Cl}_2]^{3/2} \quad (n = 5/2)$$

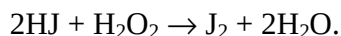


$$v = k [\text{estru}] [\text{OH}^-] \quad (n = 2)$$

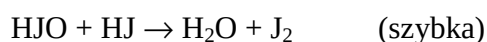
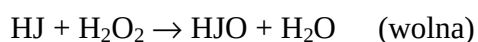


$$v = k [\text{N}_2] [\text{H}_2] [\text{NH}_3]^{-1} \quad (n = 1)$$

Analizując te przykłady widzimy, że często w równaniu kinetycznym występują tylko stężenia części substratów. Czasami obserwuje się zgodność wartości: współczynników stechiometrycznych oraz wykładników potęgowych, a czasami tej zgodności brak. Dla reakcji złożonych (wieloetapowych) równanie kinetyczne jest zależnością dopasowaną do wyników doświadczeń i na ogół nie potrafimy mu nadać sensu molekularnego. Jedynie w przypadku reakcji prostych postać równania kinetycznego jest identyczna z zależnością wynikającą z prawa działania mas. Zastanówmy się z czego to może wynikać. Prześledźmy reakcję utleniania jodowodoru nadtlakiem wodoru



Reakcja ta jest przemianą dwuetapową. Pierwszy z etapów, w którym powstaje HJO przebiega powoli w stosunku do drugiego etapu.



Jak widać o szybkości całego procesu decyduje reakcja pierwsza (zachodząca wolniej). Stąd równanie kinetyczne reakcji przyjmuje zgodnie z danymi doświadczalnymi postać

$$v = k \times [\text{HJ}] \times [\text{H}_2\text{O}_2],$$

a nie

$$v = k \times [\text{HJ}]^2 \times [\text{H}_2\text{O}_2]$$

wynikającą z równania stechiometrycznego reakcji sumarycznej. Omawiana reakcja jest więc reakcją drugiego rzędu i składa się ona z dwóch elementarnych reakcji dwucząsteczkowych.

Reakcje pierwszego rzędu

Równanie kinetyczne na szybkość reakcji pierwszego rzędu ma następującą postać:

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x) \quad (9)$$

gdzie: a - stężenie początkowe substratu,

x - ubytek stężenia substratu lub stężenie produktu po czasie t

(a - x) - stężenie substratu, który nie wszedł jeszcze w reakcję

k - stała szybkości reakcji.

Całkując to równanie i rozwiązując je względem k otrzymamy:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a - x)} \quad (10)$$

$$k = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{(a-x)} \quad (11)$$

W równaniach tych występuje stosunek stężeń substratu reakcji, to też wartość liczbową stałej szybkości reakcji pierwszego rzędu nie zależy od jednostek w jakich zostało wyrażone stężenie, a jedynie od jednostek czasu (t^{-1}). Inną właściwością reakcji pierwszego rzędu jest to, że w jednakowych odstępach czasu przereagowują jednakowe ułamki ($a/a-x$) substratu.

Czas konieczny na to, aby przereagowała połowa substratu, nazywamy **okresem połowicznej przemiany** lub **okresem półtrwania**. Dla czasu, po którym ($a-x$) stanie się równe $a/2$, otrzymujemy po prostym przekształceniu równania (10) w wyrażenie:

$$t_{0,5} = \frac{0,693}{k} \quad (12)$$

Z którego wynika, że okres półtrwania dla reakcji pierwszego rzędu nie zależy od stężenia reagentów.

Reakcje drugiego rzędu

Równanie kinetyczne na szybkość reakcji drugiego rzędu ma następującą postać:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad (13)$$

Całkując to równanie i rozwiązując je względem k otrzymamy:

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \quad (14)$$

Jeżeli za x podstawimy $a/2$ otrzymamy okres połowicznej przemiany dla reakcji drugiego rzędu:

$$t_{0,5} = \frac{1}{ka} \quad (15)$$

Z równań (14) i (15) wyraźnie widać, że stała szybkości reakcji jak i okres połowicznej przemiany reakcji drugiego rzędu zależą zarówno od jednostek czasu, jak i od jednostek stężenia. Dla reakcji przebiegającej w roztworach stała szybkości k reakcji drugiego rzędu ma wymiar - $\text{litr} \times \text{mol}^{-1} \times \text{s}^{-1}$. Jeżeli stężenia początkowe substratów w reakcji drugiego rzędu nie są jednakowe, to równanie kinetyczne przyjmuje postać:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (16)$$

Scałkowanie równania (16) i rozwiązanie go względem k daje:

$$k = \frac{2,303}{t(a-b)} \times \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (17)$$

Aby obliczyć k z równania (17) należy doświadczalnie wyznaczyć wartości liczbowe a , b , x oraz t .

Reakcje trzeciego rzędu

Jeżeli założymy, że stężenia początkowe trzech reagujących substratów są jednakowe, wówczas otrzymamy następujące równanie kinetyczne:

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)^3 \quad (18)$$

Scałkowanie równania (18) i rozwiązanie go względem k daje:

$$k = \frac{1}{t} \times \frac{x (2a - x)}{2a^2 (a - x)^2} \quad (19)$$

Stała szybkości ma tutaj wymiar $\text{litr}^2 \times \text{mol}^{-2} \times \text{s}^{-1}$. Okres połowicznej przemiany $t_{0,5}$ jest odwrotnie proporcjonalny do kwadratu stężenia początkowego:

$$t_{0,5} = \frac{3}{2ka^2} \quad (20)$$

Reakcje wyższych rzędów

W podobny sposób jak poprzednio możemy wyprowadzić równanie kinetyczne dla reakcji n -tego rzędu

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x) (b - x) (c - x) \dots \quad (21)$$

lub gdy stężenia początkowe substratów są jednakowe:

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)^n \quad (22)$$

Ponieważ reakcje wyższych rzędów są bardzo rzadkie i nie mają większego znaczenia nie będą one przedmiotem dalszych rozważań.

Reakcje zerowego rzędu

Do reakcji zerowego rzędu zaliczamy takie reakcje, których szybkość nie zależy od stężenia substratu. Równanie kinetyczne dla reakcji zerowego rzędu ma następującą postać:

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)^0 = k \quad (23)$$

stąd po scałkowaniu wynika:

$$k = \frac{1}{t} x \quad (24)$$

Równania kinetyczne zerowego rzędu występują również wtedy, gdy stężenie substratu w czasie przebiegu reakcji pozostaje niezmiennie, np. gdy reakcja przebiega w roztworze nasyconym.

Wyznaczanie rzędu reakcji

Aby ustalić równanie kinetyczne, według którego przebiega dana reakcja, należy znać rząd reakcji. Do jego wyznaczenia prowadzi kilka metod, które omówimy poniżej.

a. Metoda podstawienia do wzoru

Metoda ta polega na podstawianiu danych doświadczalnych do wyrażeń na stałą szybkości dla reakcji różnych rzędów i na stwierdzeniu, dla którego z nich wartość stałej istotnie się utrzymuje. Jeżeli żadne z równań nie daje wartości stałej, to należy przypuszczać, że reakcja ma mechanizm złożony.

b. Metoda graficzna

Zasada tej metody polega na graficznym przedstawieniu zależności zmian stężenia reagentów od czasu, w postaci linii prostej. Z równań kinetycznych po ich scałkowaniu wynikają następujące zależności liniowe:

dla reakcji zerowego rzędu:

$$(a - x) = f(t) \quad (25)$$

dla reakcji pierwszego rzędu:

$$\log(a - x) = f(t) \quad (26)$$

dla reakcji drugiego rzędu:

$$\frac{1}{(a - x)} = f(t) \quad (27)$$

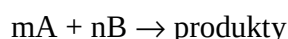
reakcje trzeciego rzędu:

$$\frac{1}{(a - x)^2} = f(t) \quad (28)$$

Zwykle dla danej reakcji jedna z tych funkcji ma charakter prostoliniowy.

c. Metoda izolacyjna.

Metoda ta jest stosowana w przypadku badania reakcji wyższych rzędów. Oznacza się rząd reakcji oddzielnie względem każdego reagenta. Na przykład dla reakcji:



równanie kinetyczne ma postać:

$$-\frac{dc}{dt} = k c A^m \times c B^n \quad (29)$$

Celem tej metody jest określenie wartości liczb m oraz n , których suma wyznacza rząd reakcji. Pomiary prowadzi się z tak dużym nadmiarem jednego reagenta, aby jego stężenie praktycznie nie zmieniało się w czasie. Jeśli na przykład ilość substancji B jest bardzo duża w stosunku do ilości substancji A, to $c_B = \text{const}$ i reakcja wykazuje rząd m

$$-\frac{dc A}{dt} = k' \times c A^m \quad (30)$$

Odpowiednie dla $c_A \gg c_B$ otrzymuje się zależność:

$$-\frac{dc B}{dt} = k'' \times c_B^n \quad (31)$$

Stosując kolejno nadmiar jednego substratu, bada się zależność szybkości reakcji od stężenia drugiego substratu. Przy takim postępowaniu obniża się kolejno rząd reakcji i wyznacza jego wartości częściowe, czyli wyznacza się oddzielnie wartości m oraz n . Suma $m + n$ określa rząd reakcji, w przypadku gdy substraty A i B występują bez zbytniego nadmiaru w stosunku do siebie.

d. Metoda badania okresu połowicznej przemiany

Metoda ta polega na wykorzystaniu zależności między okresem połowicznej przemiany reakcji a jej rzędem, którą można przedstawić ogólnym równaniem:

$$t_{0,5} \approx \frac{1}{a(n-1)} \quad (32)$$

gdzie n jest rzędem reakcji, natomiast a stężeniem początkowym. Wykonując pomiary okresu połowicznej przemiany dla dwóch dowolnych stężeń początkowych a_1 i a_2 możemy napisać:

$$\frac{t_{0,5}^{(1)}}{t_{0,5}^{(2)}} = \left(\frac{a_2}{a_1} \right)^{(n-1)} \quad (33)$$

Po obustronnym zlogarytmowaniu tego równania otrzymamy:

$$n = 1 + \frac{\log t_{0,5}^{(1)} - \log t_{0,5}^{(2)}}{\log a_2 - \log a_1} \quad (34)$$

Wpływ temperatury na szybkość reakcji chemicznej, energia aktywacji

Stała szybkości reakcji k nie zależy od stężenia reagentów, zależy natomiast od rodzaju reagujących substancji, od obecności katalizatorów i od temperatury. Ponieważ wartość k decyduje o szybkości całego procesu chemicznego zatem ocena zależności szybkości reakcji chemicznej od temperatury sprowadza się do zbadania wpływu temperatury na wartość stałej szybkości k .

Wpływ temperatury na szybkość reakcji określa się, w sposób przybliżony, przez podanie współczynnika temperaturowego reakcji Q_{10} , zdefiniowanego przez van't Hoffa jako stosunek stałej szybkości reakcji w temperaturze o 10 stopni wyższej ($T + 10$), do stałej szybkości reakcji w temperaturze wyjściowej (T),

$$Q_{10} = \frac{k_{T+10}}{k_T} \quad (35)$$

Wielkość tego współczynnika dla różnych reakcji waha się zwykle w przedziale 2 - 4 z czego wnosimy, że szybkość reakcji chemicznych rośnie wraz z temperaturą. Zatem wzrost temperatury o 10 stopni powoduje 2-4 krotne zwiększenie szybkości reakcji. Dla reakcji zachodzących z udziałem enzymów zależność ta nie zawsze jest spełniana. Wartości Q_{10} na ogół są nieco niższe od 2, a w temperaturach powyżej 50°C większość enzymów ulega denaturacji stąd określenie tego współczynnika może być niemożliwe.

Dla tej samej reakcji wartość Q_{10} zależy od zakresu temperatur dla którego porównujemy stałe szybkości reakcji. Na przykład stała szybkości reakcji rozkładu nadtlenu wodoru w temperaturze 308K wynosi 0,0124 min⁻¹ a w temperaturze 298K już tylko 0,006 min⁻¹. Zależność między stałą k a temperaturą określa równanie Arrheniusa

$$k = A \times e^{-E_a/RT} \quad (36)$$

gdzie:

k - stała szybkości reakcji

A - współczynnik częstotliwości (wielkość charakterystyczna dla danej reakcji, nieznacznie zależna od temperatury)

E_a - energia aktywacji

Równanie Arrheniusa w postaci logarytmicznej ma następującą postać:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} \quad (37)$$

Po zamianie na logarytmy dziesiętne uzyskujemy:

$$\log k = \log A - \frac{E}{2,303 R} \times \frac{1}{T} \quad (38)$$

zakładamy, że

$$\log A = B \quad \text{i} \quad \frac{E}{2,303 R} = C$$

i uzyskujemy:

$$\log k = B - \frac{C}{T} \quad (39)$$

Jeżeli do równania Arrheniusa w postaci

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2,303 R} \times \frac{1}{T}$$

wstawimy kolejno temperatury T_1 i T_2 (T_2 - temperatura wyższa) to uzyskamy:

$$\log k_1 = \log A - \frac{E_a}{2,303 R} \times \frac{1}{T_1}$$

$$\log k_2 = \log A - \frac{E_a}{2,303 R} \times \frac{1}{T_2}$$

odejmujemy stronami oba równania (od drugiego pierwsze bo T_2 jest wyższe)

$$\log k_2 - \log k_1 = \log A - \frac{E_a}{2,303} \times \frac{1}{T_2} - \left(\log A - \frac{E_a}{2,303 R} \times \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\log k_2 - \log k_1 = \log A - \frac{E_a}{2,303 R} \times \frac{1}{T_2} - \log A + \frac{E_a}{2,303 R} \times \frac{1}{T_1}$$

korzystamy z właściwości logarytmów

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,303 R} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,303 R} \times \frac{T_2 - T_1}{T_1 \times T_2}$$

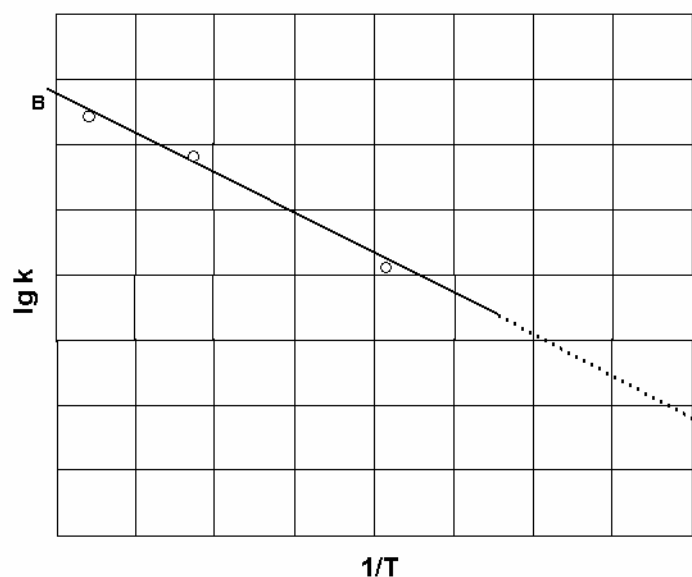
stąd

$$E_a = \frac{2,303 R \times T_1 \times T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{k_2}{k_1} \quad (40)$$

Wykorzystując to równanie możemy obliczyć energię aktywacji, jeżeli znamy wartości k tylko w dwóch temperaturach T_1 i T_2 .

Równanie Arrheniusa w formie logarytmicznej znajduje ważne zastosowanie farmaceutyczne w badaniu trwałości leków **metodą przyspieszonego starzenia**. Zasada tej metody polega na znalezieniu wartości stałej szybkości k dla procesu (spontanicznego) rozkładu leku w kilku wyższych temperaturach, w których lek rozkłada się stosunkowo szybko, i ekstrapolowaniu tej wartości do temperatury pokojowej na podstawie równania Arrheniusa. Wykorzystuje się tu prostoliniową zależność logarytmów stałej szybkości k od odwrotności temperatury ($\log k = f(1/T)$).

Jak pokazano na Rys. 1 prosta ma nachylenie $E_a/2,303 R$ i przecina oś rzędnych w punkcie B zwanym współczynnikiem częstotliwości. Z wartości nachylenia tej prostej można obliczyć E_a a następnie stałą szybkości rozkładu w temperaturze składowania leku i wreszcie czas po upływie którego stężenie substancji czynnej spadnie poniżej dopuszczalnej normy. Jak widać metoda ta pozwala uniknąć często czasochłonnego pomiaru szybkości rozkładu leku w temperaturze składowania.



Rys 1. Wykres zależności $\log k = f(1/T)$ dla reakcji $H_2 + J_2 = 2HJ$ wg Bodensteina.

Zależność szybkości reakcji od temperatury wyjaśnia *teoria zderzeń aktywnych*. Zgodnie z tą teorią przemiana chemiczna zachodzi w wyniku zderzenia ze sobą reagujących cząsteczek. Liczba tych zderzeń w ciągu sekundy jest rzędu miliarda i gdyby każde z nich było efektywne to reakcje zachodziłyby niemierzalnie szybko. Tymczasem rzeczywiste szybkości reakcji bywają często od 10^{10} do 10^{15} razy mniejsze od tych obliczonych za pomocą liczby zderzeń. Zatem nie wszystkie zderzenia są efektywne i nie wszystkie prowadzą do reakcji chemicznej. Wnioskujemy więc, że jedynie nieliczne zderzenia dają w konsekwencji akt elementarny. Teoria zderzeń proponuje następujące wyjaśnienie. Jak wiemy średnia energia kinetyczna cząsteczek wynosi:

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} kT \quad (41)$$

gdzie k to stała Boltzmana

Jednak w makroskopowym zbiorze cząsteczek w każdej chwili część z nich ma energię kinetyczną większą a część mniejszą od wartości średniej energii kinetycznej. To zróżnicowanie energii pomiędzy cząsteczkami jest wynikiem losowości zderzeń. Cząsteczka, która przypadkowo

zderzy się z innymi cząsteczkami w korzystny geometrycznie sposób może zwiększyć swoją prędkość znacznie ponad wartość przeciętną. Zderzenia między cząsteczkami są na ogół zderzeniami sprężystymi. Cząsteczki odbijają się od siebie jak kule bilardowe a ich łączna energia kinetyczna i wartość pędu pozostają stałe. Takie zderzenia cząsteczek nazywamy nieaktywnymi albo nieefektywnymi, gdyż nie prowadzą one do zajścia aktu elementarnego. Z molekularnego punktu widzenia oznacza to, że nie uległy zmianie zasoby energii oscylacyjnej każdej z cząsteczek. Przeciętny zasób energii kinetycznej jest zatem zbyt mały w porównaniu z kwantem energii, który mógłby doprowadzić do zmiany stanu oscylacyjnego całej cząsteczki. Jeśli jednak zderzą się przypadkowo cząsteczki mające wyjątkowo wysokie wartości E_k , to w wyniku takiego bardzo energicznego zderzenia może nastąpić znaczący wzrost zasobu energii oscylacyjnej przynajmniej jednej z cząsteczek, kosztem ogólnego zasobu E_k obu zderzających się cząsteczek. Ten wzrost zasobu E_{osc} jest równoważny osłabieniu wiązania pomiędzy atomami tworzącymi cząsteczkę i w wyniku bliskiego kontaktu cząsteczek bogatych w E_{osc} może nastąpić przegrupowanie elektronów prowadzące do utworzenia innych cząsteczek. Zderzenie takie nazywamy aktywnym gdyż jego konsekwencją jest zajście aktu elementarnego. Istnieje więc pewna minimalna krytyczna wartość sumarycznej energii kinetycznej obu cząsteczek

$$E_{min} = E_A + E_B,$$

która zapewnia, że zderzenie będzie aktywne. E_{min} musi być dostarczona wchodzącym w reakcję cząsteczkom niezależnie od tego czy cała reakcja jest endotermiczna czy egzotermiczna. Wartość E_{min} wyrażamy zwykle w kJ/mol i nazywamy teoretyczną energią aktywacji. Ułamek cząsteczek, N , które w temperaturze T mają energię większą lub równą określonej wartości E opisuje równanie Maxwella i Boltzmana:

$$N = N_0 e^{-E/RT} \quad (42)$$

gdzie: N_0 - oznacza wszystkie cząsteczki

Podobne równanie określa liczbę zderzeń cząsteczek, które mają energię większą od E

$$Z = Z_0 e^{-E/RT} \quad (43)$$

gdzie Z_0 to liczba wszystkich zderzeń

Ponieważ szybkość reakcji jest proporcjonalna do liczby efektywnych zderzeń między cząsteczkami, stąd można wnioskować, że

$$K = Z_0 \times e^{-E/RT}$$

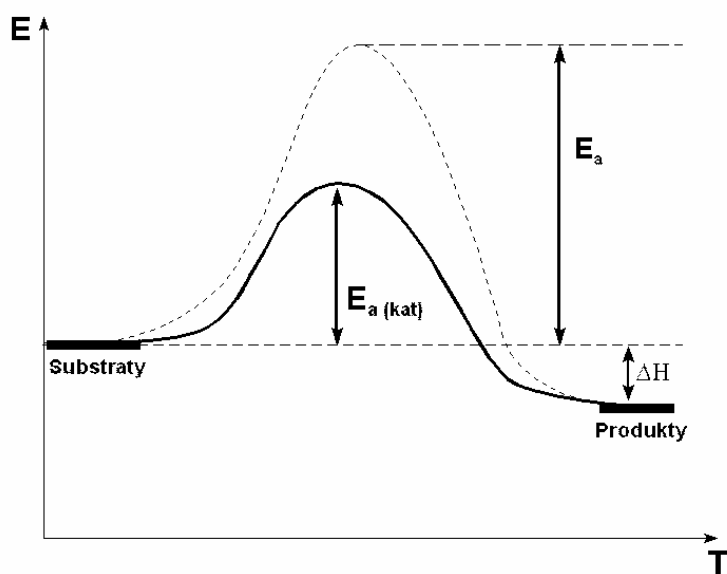
Równanie to tłumaczy zależność stałej szybkości reakcji od temperatury.

Kataliza

Wiele reakcji termodynamicznie możliwych (tzn. z ujemną wartością ΔG) przebiega w temperaturze pokojowej z niemierzalnie małą szybkością (np. reakcja H_2 z O_2). Po dodaniu do układu $H_2 + O_2$ platyny następuje bardzo gwałtowny proces. Na szybkość reakcji chemicznych

wyraźny wpływ mają niektóre substancje obce, zwane katalizatorami. Na przykład platyna lub złoto katalizują reakcję rozkładu H_2O_2 , a tlenki żelaza przyspieszają syntezę NH_3 z H_2 i N_2 .

Katalizatorem danej reakcji nazywamy substancję, która wprowadzona do układu reagującego zwiększa szybkość tej reakcji, a sama nie ulega przemianom chemicznym w ostatecznym wyniku reakcji. Przyspieszenie reakcji przez katalizator polega na zmniejszeniu energii aktywacji w porównaniu z reakcją nie katalityczną. Ilustruje to poniższy wykres:

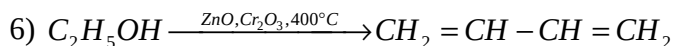
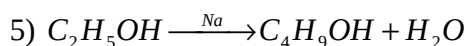
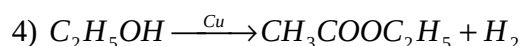
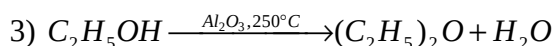
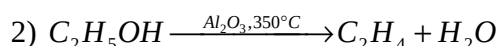
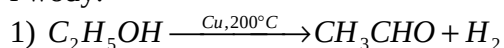


Na powyższym schemacie przedstawiono przebieg zmian energii przy przejściu od substratów w produkty. Zderzenie dwóch cząsteczek substratów prowadzi do zajścia reakcji tylko wtedy, gdy suma energii kinetycznej obu cząsteczek jest większa od energii aktywacji (E_a). W obecności katalizatora bariera energetyczna, którą muszą pokonać cząsteczki jest znacznie niższa ($E_a(\text{kat})$). Im mniejsza energia aktywacji procesu, tym (w danej temperaturze) więcej cząsteczek spełnia ten warunek, a więc tym szybciej przebiega reakcja.

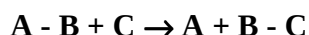
Katalizator wpływa jedynie na szybkość reakcji, ale tylko reakcji termodynamicznie możliwej. Katalizator nie jest w stanie wywołać reakcji termodynamicznie niemożliwej ani też wpływać na wartość stałej równowagi K. W przypadku reakcji odwracalnych katalizator w takim samym stopniu wpływa na szybkość reakcji przebiegającej w prawo jak i reakcji przebiegającej w lewo (tak aby wartość K nie uległa zmianie).

Katalizator może również zmniejszać szybkość reakcji, gdy przebiega ona zbyt gwałtownie. Na przykład mocznik czy fenacetyna hamują rozkład H_2O_2 , a czteroetylek ołowiu zmniejsza szybkość spalania mieszanki benzyna - powietrze, co zapobiega stukaniu silników. W związku z tym wyróżniamy katalizę dodatnią i katalizę ujemną oraz odpowiednio katalizatory dodatnie (określane skrótowo katalizatorami) i katalizatory ujemne (inhibitory).

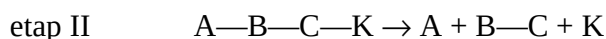
Katalizator może stanowić składnik roztworu, w którym zachodzi reakcja - mówimy wówczas o *katalizie homofazowej* lub katalizie w układzie jednorodnym homogenicznym. Jeśli katalizator stanowi odrębną fazę w układzie reagującym to katalizowana reakcja przebiega na granicy faz i wówczas mamy do czynienia z *katalizą niejednorodną (heterofazową; kataliza w układzie niejednorodnym, heterogenicznym)*. Najczęściej katalizator jest wtedy ciałem stałym - nazywamy jest zwyczajowo kontaktem. Cechą charakterystyczną dobrych kontaktów jest ich ogromna selektywność, to znaczy przyspieszanie jednej wybranej reakcji. Na przykład przepuszczając pary etanolu przez warstwę odpowiedniego kontaktu można otrzymać różne produkty. Przykładowo pary etanolu przepuszczone nad siatką miedzianą dają aldehyd octowy i wodór, podczas gdy ten sam proces w obecności tlenku glinu (III) prowadzi do otrzymania etylenu i wody:



Fakt, że katalizator nie figuruje w równaniu stechiometrycznym nie oznacza, że nie bierze on udziału w reakcji. Istota działania katalizatora polega na zmianie mechanizmu reakcji. Jeżeli mamy reakcję prostą, która bez katalizatora przebiega wg równania:

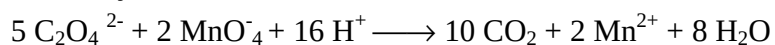


to po dodaniu katalizatora będzie ona reakcją dwuetapową.



Jak widać wprowadzając do układu katalizator, reakcję prostą zastępujemy sekwencją dwu następujących po sobie aktów elementarnych przebiegających z udziałem cząsteczek katalizatora. Jeżeli oba etapy mają duże stałe szybkości, niskie energie aktywacji i korzystne współczynniki prawdopodobieństwa to przemiana w obecności katalizatora będzie znacznie szybsza niż przemiana niekatalizowana. Pomimo tego, że katalizator bierze udział w co najmniej dwóch aktach elementarnych, to w wyniku sekwencji aktów elementarnych ulega odtworzeniu jego stan pierwotny (katalizator nie zużywa się).

Szczególnym przypadkiem katalizy jest **autokataliza**, w której katalizatorem jest produkt lub substrat reakcji. W reakcji:



powstające jony Mn^{2+} są katalizatorem tej reakcji.

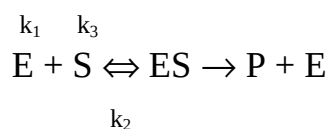
Procesy katalityczne i ich poznanie ma ogromne znaczenie, gdyż wiele technologii opartych jest na procesach katalitycznych. Obecnie ponad 90% produkcji przemysłu chemicznego i petrochemicznego uzyskiwane jest dzięki procesom katalitycznym.

Przyroda wykryła katalizatory dużo wcześniej nim chemicy zaczęli je odkrywać i stosować. Naturalnymi katalizatorami są białka - **enzymy**, które cechuje niezwykła wprost aktywność i selektywność. Enzymy są katalizatorami stereospecyficznymi co oznacza, że przyspieszają wybiórczo reakcję z udziałem wybranego enancjomeru - związku optycznie czynnego. Inaczej mówiąc, potrafią rozpoznać kształt substratu. Bez udziału enzymów żaden z procesów biologicznych nie mógłby przebiegać w tak niskiej temperaturze, jaką jest temperatura ustroju zwierzęcego lub roślinnego. Energia aktywacji potrzebna do zapoczątkowania reakcji jest zwykle dostarczana poprzez podwyższenie temperatury układu, a więc na sposób ciepła. Komórki żywe mogą jednak istnieć tylko w bardzo wąskim zakresie temperatur, zatem nie mogły by one osiągać energii aktywacji poprzez podwyższenie temperatury. To właśnie obecność enzymów umożliwia komórkom obniżenie wartości energii niezbędnej do zapoczątkowania określonych reakcji. Na przykład energia aktywacji rozkładu sacharozy na glukozę i fruktozę bez udziału enzymu wynosi 117 kJ/mol. Natomiast w obecności enzymu (sacharazy z drożdży) ten sam proces wymaga energii aktywacji równej 46 kJ/mol.

O katalizie przebiegającej przy udziale enzymów (w środowisku biologicznym) mówi się, że jest to kataliza w układzie mikroheterogenicznym (*kataliza mikroheterogeniczna*). Jest to taki rodzaj katalizy heterofazowej, w której heterogeniczny katalizator znajduje się w stanie rozdrobnienia koloidalnego.

O katalizie przebiegającej przy udziale enzymów (w środowisku biologicznym) mówi się, że jest to kataliza w układzie mikroheterogenicznym (*kataliza mikroheterogeniczna*). Jest to taki rodzaj katalizy heterofazowej, w której heterogeniczny katalizator znajduje się w stanie rozdrobnienia koloidalnego.

Mechanizm reakcji enzymatycznych jest następujący. Enzym (E) reaguje z substratem (S) dając przejściowy kompleks ES, który następnie rozpada się tworząc produkt (P) i odtwarzając wolny enzym (E).



Szybkość powstawania kompleksu ES jest proporcjonalna do stężenia wolnego enzymu [E-ES] i stężenia substratu [S]:

$$v_1 = k_1 [E-ES] [S]$$

Natomiast szybkość rozkładu kompleksu ES, będzie zależeć od jego stężenia. Zatem:

$$v_2 = k_2 [ES] \quad \text{i} \quad v_3 = k_3 [ES]$$

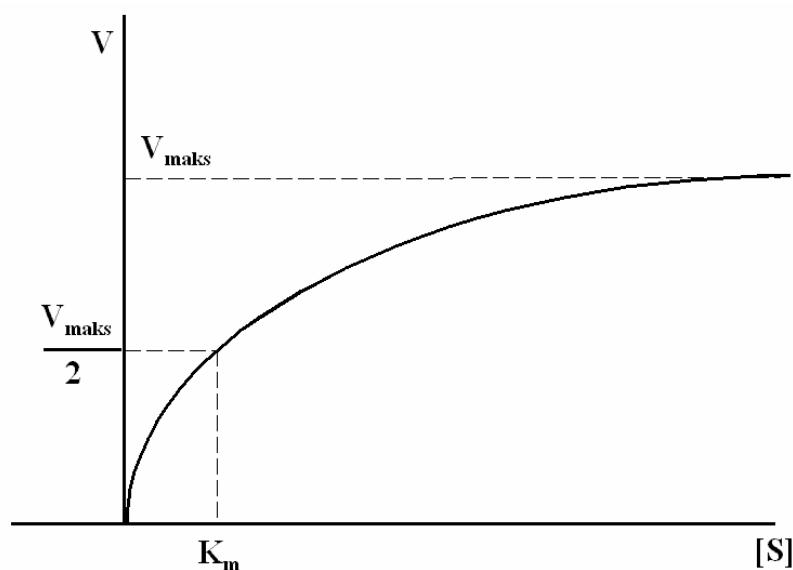
W stanie równowagi: $v_1 = v_2 + v_3$, zatem:

$$k_1 [E-ES] [S] = k_2 [ES] + k_3 [ES]$$

$$\frac{[E-ES][S]}{[ES]} = \frac{k_2 + k_3}{k_1} = K_M$$

Stała równowagi K_m nosi nazwę **stałej Michaelisa** i charakteryzuje powinowactwo enzymu do substratu. K_m jest to takie stężenie substratu, przy którym reakcja katalizowana przez enzym osiąga połowę szybkości maksymalnej. Jest oczywistym, że im mniejsza wartość K_m tym powinowactwo E do S jest większe.

Zależność szybkości reakcji (V) od stężenia substratu ($[S]$) dla wielu (lecz nie wszystkich) reakcji enzymatycznych opisuje krzywa Michaelisa - Menten. Z krzywej tej możemy wyznaczyć K_m metodą graficzną (rys 3).



Rys. 3. Krzywa Michaelisa – Menten.

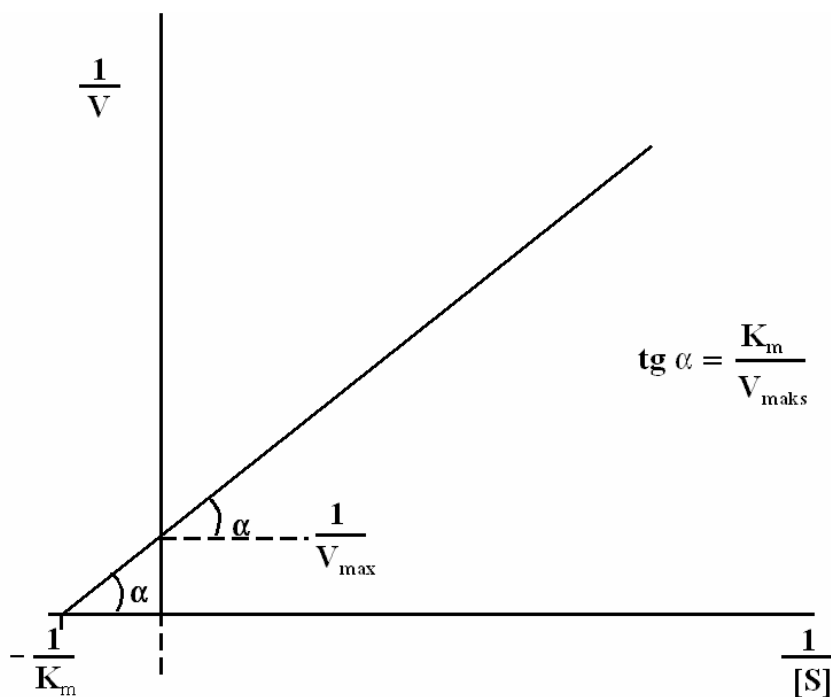
$V_{\max}$ i K_m możemy także obliczyć z równania Michaelisa – Menten

$$\frac{V}{V_{\max}} = \frac{[S]}{K_m + [S]} \quad (44)$$

Wyznaczenie stałej K_m sposobem graficznym wg Michaelisa - Menten bywa kłopotliwe bo trudno określić przy jakim stężeniu $[S]$ jest osiągnięta szybkość maksymalna. Dlatego często do tego celu wykorzystuje się równanie Lineweavera - Burka.

$$\frac{1}{V} = \frac{K_m}{V_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\max}} \quad (45)$$

Wykres zależności przedstawionej tym równaniem jest linią prostą (rys 4): $y = ax + b$



Rys. 4. Wyznaczanie K_m na podstawie równania Lineweavera – Burka.

Równanie Michaelisa - Menten jest słuszne dla pełnego zakresu stężeń substratu $[S]$. Jednak jeśli wartości $[S]$ są bardzo duże w porównaniu do wartości K_m wartość mianownika w równaniu Michaelisa - Menten jest zdominowana przez wartości $[S]$

$$V = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]} \quad (46)$$

Jeżeli $[S] \gg K_m$ lub $K_m \ll [S]$ wówczas:

$$V = \frac{V_{\max} [S]}{[S]} \quad (47)$$

W tych warunkach, a więc przy dużym nadmiarze substratu szybkość reakcji (V) jest stała i równa się wartości $V_{\max}$. Oznacza to, że w tym zakresie stężeń reakcja enzymatyczna jest reakcją zerowego rzędu tzn. jej szybkość nie zależy od stężenia substratu. I odwrotnie, przy bardzo niskich stężeniach substratu rzędu $0,01 K_m$, $[S] \leq 0,01 K_m$ wartość mianownika w równaniu Michaelisa - Menten jest zdominowana przez wartość K_m . W tych warunkach V jest wprost proporcjonalna do wartości $[S]$. Mamy do czynienia z reakcją I rzędu.

$$V = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]} \quad (48)$$

gdzie $[S] < K_m$ co odpowiada $K_m > [S]$

$$V = \frac{V_{\max} [S]}{K_m} \quad (49)$$

$$\frac{V_{\max}}{K_m} = k \quad (50)$$

gdzie k jest stałą szybkości dla reakcji I rzędu i można dalej zapisać, że $v = k [S]$.

Na koniec warto dodać, że dla reakcji wykazujących kinetykę Michaelisa - Menten stosunek stężenia substratu, przy którym reakcja osiąga 90% szybkości maksymalnej tzw $[S]_{90}$ do stężenia substratu, przy którym reakcja osiąga 10% szybkości maksymalnej wynosi 81.