

Kinetyka reakcji

1. Reakcja pierwszego rzędu

Rozpatrzmy reakcje $A \rightarrow B + C + \dots$

Szybkość takiej reakcji to inaczej szybkość tworzenia się produktu **B, C, D** ..., lub zaniku substratu **A**, w jednostce czasu. Ilość związku A, B, C, jest oczywiście proporcjonalna do stężenia, więc możemy zapisać następujące równanie na szybkość reakcji:

$$v = \frac{\Delta C_B}{\Delta t} = \frac{\Delta C_C}{\Delta t} = \frac{\Delta C_D}{\Delta t} = - \frac{\Delta C_A}{\Delta t} \quad (1)$$

(przed ostatnim wyrazem stawiamy znak minus ponieważ szybkość reakcji musi być zawsze większa od zera, a stężenie substratu maleje w czasie)

Oczywiście szybkość reakcji v jest również proporcjonalna do stężenia, a współczynnik proporcjonalności **k**, nazywany jest **stałą szybkości reakcji**:

$$v = kC_A = kC_B = kC_C \dots\dots$$

Reakcję wykonujemy po to by otrzymać określony produkt. Natomiast gdy chcemy zbadać w jaki sposób, on powstaje, czyli jaki jest mechanizm jego powstawania bardziej interesują nas substraty i co z nimi się dzieje w trakcie reakcji. Dlatego w dalszych rozważaniach będziemy zajmować się tylko substratem.

Powyższą reakcję zapiszemy więc w postaci:

$$v = kC_A \quad (2)$$

Jeżeli reakcja zachodzi według ogólnego równania: $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D + \dots$

to jej szybkość można opisać równaniem: $v = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta$.

Rzędem (rzędowością) reakcji jest suma wykładników potęgowych w tym równaniu $n = \alpha + \beta$.

Przyrównując stronami równania (1) i (2) otrzymujemy:

$$- \frac{\Delta C_A}{\Delta t} = kC_A, \text{ a przy bardzo niewielkich zmianach stężenia i czasu:}$$

$$- \frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (3)$$

Po przekształceniu wzoru (3) otrzymamy:

$$- \frac{dC_A}{C_A} = k dt \quad (4)$$

a po scałkowaniu w granicach od C_0 do C i $t_0=0$ do t :

$$\int_{C_0}^C \frac{dC_A}{C_A} = k \int_0^t dt \text{ otrzymujemy: } -(\ln C - \ln C_0) = kt, \text{ czyli:}$$

$$\ln C_0 - \ln C = kt \quad (5)$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (6)$$

Dla różnych reakcji charakterystyczny jest czas po którym zaniknie połowa substratu, czyli czas połowicznego zaniku (połowicznej przemiany), oznaczony jako $t_{1/2}$ lub τ . Po czasie tym oczywiście $C=1/2C_0$. Podstawiając we wzorze (6) $1/2C_0$ za C oraz τ za t otrzymamy:

$$\ln \frac{C_0}{1/2C_0} = \ln \frac{2C_0}{C_0} = \ln 2 = k\tau \quad (7)$$

W wielu podręcznikach logarytmy naturalne zamieniane są na logarytmy dziesiętne, lub podawana jest wartość $\ln 2$. W dzisiejszych czasach, gdy nawet najprostszy kalkulator posiada możliwość liczenia logarytmów naturalnych, wydaje się że nie ma potrzeby komplikować sobie prostego wzoru.

Zauważmy, że dla reakcji pierwszego rzędu (1^0) czas połowicznej przemiany τ nie zależy od stężenia substratu, a przekształcając równanie (5) otrzymamy:

$$\ln C_0 - \ln C = kt \quad (5)$$

$$\ln C = -kt + \ln C_0 \quad (8)$$

Zauważmy, że $\ln C_0$ jest wartością stałą (logarytm ze stężenia początkowego) $\ln C$ (zmienna zależna) oraz t (zmienna niezależna), czyli równanie (8) można zapisać w postaci: $y=-kx + a$, gdzie $y=\ln C$, $x=t$

O reakcji pierwszego rzędu możemy powiedzieć, że:

- zależność logarytmu stężenia od czasu jest linią prostą, współczynnik kierunkowy jest równy stałej szybkości reakcji
- czas połowicznej przemiany τ nie zależy od stężenia początkowego.

Zadanie 1

Jaka ilość promieniotwórczego preparatu o masie 1g i czasie połowicznego rozpadu 24 godz. zostanie po 7 dniach.

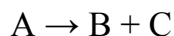
dane:

$$m=1g$$

$$\tau=24godz.$$

$$t=7 \text{ dni} = 167 \text{ godz.}$$

Rozpad promieniotwórczy preparatu zachodzi według równania:



Czyli na szybkość reakcji możemy zapisać wzór:

$$-\frac{dc}{td} = k \cdot c$$

a po przekształceniu i scałkowaniu otrzymamy:

$\ln 2 = k\tau$ czyli $k = \ln 2 / \tau$, [skorzystaj z kalkulatora, który udostępniłem na stronie](#)

$k = 2,889 \cdot 10^{-2}$, oraz

$$\ln C_0 - \ln C = kt \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \text{czyli } \ln C &= \ln C_0 - kt \\ \ln C &= 0 - 2,889 \cdot 10^{-2} \cdot 167 \\ \ln C &= -4,823 \\ C &= 0,0080 \text{g} \end{aligned}$$

Odp. Po 7 dniach zostanie tylko 0,0080g promieniotwórczego preparatu.

Zadanie 2

Stała szybkości przemiany związku **A** w **B** wynosi $0,3466 \text{ godz.}^{-1}$. Jak długo należy prowadzić reakcję by co najmniej 95% związku **A** uległo przemianie w związek **B**?

Dane:

$$\begin{aligned} k &= 0,3466 \text{ godz.}^{-1} \\ w &= 95\% \text{ czyli np.: } m_0 = 100 \text{g, } m = 5 \text{g} \quad (\text{zobacz definicję stężenia procentowego}) \end{aligned}$$

$$\text{skorzystajmy ze wzoru: } \ln C_0 - \ln C = kt \quad (5)$$

Podstawiając dane otrzymamy:

$$\begin{aligned} 4,605 - 1,609 &= 0,3466 \cdot t \\ t &= 8,64 \text{ godz} = 8 \text{ godz i } 38 \text{ min} \end{aligned}$$

Odp. Reakcję należy prowadzić co najmniej 8 godz. i 38 min.

Zadanie 3

Ilość promieniotwórczego węgla ^{14}C w organizmie żywym jest stała. Jego okres połowicznego rozpadu wynosi 5600 lat. W znalezionej próbce pochodzenia organicznego, węgla ^{14}C jest jedynie 7% tej ilości jaka znajduje się w organizmie żywym. Oblicz wiek próbki.

Dane:

$$\begin{aligned} \tau &= 5600 \text{ lat} \\ m_0 &= 100 \\ m &= 7 \\ \text{ze wzoru } \ln 2 &= kt \text{ obliczam } k \\ k &= 1,2379 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

natomiast

ze

wzoru:

$$\ln C_0 - \quad (5)$$

$$\ln C = kt$$

obliczam

t

$$4,605 - 1,946 = 1,2379 \cdot 10^{-4} \cdot t$$

Odp. $t = 21500$ lat (dokładnie 21478 lat, ale ze względu na błąd pomiaru, nie ma potrzeby podawać dokładniej)