

# PRACOWNIA CHEMII

Ćwiczenia laboratoryjne dla studentów II roku kierunku

„Zastosowania fizyki w biologii i medycynie”

Biofizyka molekularna

Projektowanie molekularne i bioinformatyka

## Kinetyka reakcji chemicznych (Fiz1)

Wyznaczanie stałych szybkości i energii aktywacji

Osoby prowadzące:

mgr Marcin Ziemiak

dr Elżbieta Bojarska



KAPITAŁ LUDZKI  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



# 1. Wprowadzenie

## 1.1. Szybkość reakcji chemicznych

Reakcje chemiczne polegają na przekształceniu cząsteczek wyjściowych zwanych substratami do innych cząsteczek będących produktami. W czasie przebiegu reakcji chemicznej następuje zmiana ilości substratów i produktów. Szybkość tych zmian określa się jako szybkość reakcji. Zależy ona od energii wiązań w cząsteczkach substratów oraz warunków środowiska, w którym przebiega dana reakcja.

**Szybkość reakcji** chemicznej można wyrazić jako zmianę stężenia substratu lub produktu w czasie:

$$v = - \frac{d[S]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$$

Szybkość reakcji zmienia się w czasie; na początku jest największa, a w miarę upływu czasu maleje w związku z ubytkiem substratu. Średnią szybkość reakcji chemicznej można określić jako zmianę stężenia reagentów w określonym, bardzo małym przedziale czasu  $\Delta t$ :

$$v = - \frac{\Delta[S]}{\Delta t} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t}$$

Znak minus oznacza spadek stężenia substratu w czasie reakcji.

Szybkość reakcji chemicznej zależy od następujących czynników:

- rodzaju i stężenia substratów
- temperatury
- ciśnienia zewnętrznego
- ciśnienia cząstkowego dla reakcji w stanie gazowym
- obecności katalizatora
- rodzaju rozpuszczalnika, pH, działania promieniowania elektromagnetycznego, stopnia rozdrobnienia

### Ważne pojęcia

**Etap reakcji** - przekształcenie substratu lub produktu pośredniego w sposób określony przez akt elementarny.

**Akt elementarny** - chemiczne przekształcenie zachodzące w wyniku zderzeń dwóch lub najwyżej trzech cząsteczek. Reakcja chemiczna stanowi ciąg aktów elementarnych.

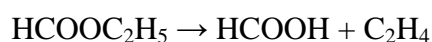
**Etap limitujący** - najwolniejszy etap decydujący o szybkości reakcji

**Cząsteczkowość reakcji** - liczba cząsteczek biorących udział w akcie elementarnym (określa teoretyczny mechanizm aktu elementarnego).

## 1.2. Równania kinetyczne procesów elementarnych

W elementarnych procesach chemicznych biorą udział różne ilości substratów (cząsteczek, atomów, jonów, rodników). Równania kinetyczne opisują zależność szybkości reakcji od stężeń substratów.

**Reakcjami jednocząsteczkowymi** są reakcje elementarne, w których bierze udział jedna cząsteczka, np. rozkład mrówczanu etylu:



Równanie kinetyczne tej reakcji jest równaniem **pierwszego rzędu**:

$$v = k \cdot [S]$$

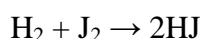
gdzie  $k$  jest stałą szybkości reakcji, a  $[S]$  stężeniem molowym substratu.

**Stała szybkości** jest to współczynnik proporcjonalności w równaniu kinetycznym, charakterystyczny dla danej reakcji, zależny od temperatury i katalizatora. Stałą szybkości wyznacza się doświadczalnie.

Użytecznym parametrem charakteryzującym reakcje pierwszego rzędu jest czas połowicznej przemiany  $t_{1/2}$  (czas, po którym stężenie substratu maleje do połowy) wyrażony wzorem

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

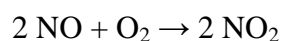
**Reakcjami dwucząsteczkowymi** są reakcje elementarne uwarunkowane zderzeniem dwóch cząsteczek substratów (np. synteza HJ)



a równanie kinetyczne jest równaniem **drugiego rzędu**

$$v = k \cdot [S]_1 \cdot [S]_2$$

**Reakcjami trójcząsteczkowymi** są reakcje elementarne, w których uczestniczą 3 cząsteczki substratów (np. synteza NO<sub>2</sub>)



a równanie kinetyczne jest równaniem **trzeciego rzędu**

$$v = k \cdot [S]_1^2 \cdot [S]_2$$

Reakcje, których szybkość nie zależy od stężenia substratów są reakcjami **zerowego rzędu** (np. niektóre reakcje fotochemiczne, których szybkość zależy od natężenia padającego promieniowania).

Cząsteczkowość dotyczy procesu elementarnego danej reakcji i wskazuje na liczbę cząsteczek biorących w nim udział.

Rząd reakcji jest równy sumie wykładników potęgowych przy stężeniach w równaniu kinetycznym.

### 1.3. Wyznaczanie równania kinetycznego

Równanie kinetyczne wyznacza się zazwyczaj doświadczalnie, w większości przypadków nie można go wyprowadzić z równania stechiometrycznego. Metody wyznaczania stałej szybkości i rzędu reakcji dzieli się na metody różniczkowe i całkowite. Metody różniczkowe wykorzystują bezpośrednio postać równania kinetycznego. Metody całkowite opierają się na rozwiązywaniu równań kinetycznych. Przykładem metody różniczkowej jest metoda szybkości początkowych, polegająca na pomiarze szybkości początkowej reakcji w zależności od stężenia początkowego substratów.

$$v_0 = k [A]_0^a [B]_0^b$$

Przy dużym nadmiarze reagenta B można przyjąć stałą wartość jego stężenia w czasie przebiegu reakcji i wtedy równanie kinetyczne ma postać:

$$v_0 = k' [A]$$

gdzie  $k' = k [B]$ .

Zmodyfikowane w ten sposób równanie kinetyczne jest równaniem pseudo pierwszego rzędu. Pozwala ono wyznaczyć zależność szybkości reakcji od stężenia poszczególnych reagentów.

Do wyznaczania równania kinetycznego stosuje się często połączenie metody izolacyjnej oraz metody szybkości początkowych. Pomiar szybkości jest dokonywany w krótkim odcinku czasu od momentu rozpoczęcia reakcji. Pomiar wykonuje się dla różnych stężeń początkowych reagentów. Równanie kinetyczne dla izolowanego składnika A przyjmuje postać:

$$v = k \cdot [A]^a$$

Początkowa szybkość  $v_0$  określona jest przez wyjściowe stężenie  $[A]_0$

$$v_0 = k \cdot [A]_0^a$$

Logarytmując obustronnie otrzymuje się zależność:

$$\log v_0 = \log k + a \log [A]_0$$

Wykres logarytmu szybkości początkowej w funkcji logarytmu stężenia początkowego reagenta A, dla różnych stężeń początkowych, powinien być linią prostą o nachyleniu  $a$ . Stałą szybkości wyznacza się z wykresu.

#### 1.4. Równanie Arrheniusa

Wzrost temperatury z reguły powoduje zwiększenie szybkości reakcji (tylko w nielicznych przypadkach obserwuje się spadek szybkości reakcji w miarę wzrostu temperatury dla jednego z etapów), co wiąże się ze wzrostem stałych szybkości ( $k$ ). Ilościową zależność pomiędzy stałą szybkości reakcji a temperaturą (w szerokim zakresie temperatur) opisuje **równanie Arrheniusa**

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

gdzie  $R$  oznacza stałą gazową,  $T$  – temperaturę bezwzględną,  $A$  – czynnik przedwykładniczy (czynnik częstości) charakterystyczny dla danej reakcji,  $E_a$  – energię aktywacji.

Najczęściej korzysta się z postaci logarytmicznej tego równania, która pokazuje, że szybkość reakcji zależy w sposób liniowy od odwrotności temperatury

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Z równania tego wynika, że im większa jest wartość energii aktywacji, tym silniej stała szybkości zależy od temperatury.

Korzystając z równania Arrheniusa można obliczyć energię aktywacji danej reakcji chemicznej znając wartości stałych szybkości reakcji wyznaczonych w dwóch temperaturach. Jeżeli zapisze się logarytmiczne równanie Arrheniusa dla temperatur  $T_1$  i  $T_2$  w postaci

$$\ln(k_1) = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln(k_2) = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

a następnie odejmie się te równania od siebie stronami, to otrzymuje się zależność

$$\ln(k_1) - \ln(k_2) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Zgodnie z interpretacją podaną przez Arrheniusa, reagują ze sobą tylko te cząsteczki substratów, które mają dostateczną energię. Energia ta nazywana jest energią aktywacji ( $E_a$ ). Jest to najmniejsza energia jaką muszą mieć cząsteczki substratów (w przeliczeniu na 1 mol), aby mogły wejść w reakcje chemiczną.

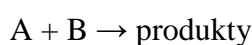
Obliczanie energii aktywacji na podstawie dwóch wartości  $k$  wymaga sprawdzenia, że w danym przypadku prawo Arrheniusa jest spełnione. Jest ono spełnione zawsze dla reakcji elementarnych i tylko w takich reakcjach doświadczalnie wyznaczona energia aktywacji ma sens fizyczny. W przypadku reakcji złożonych równanie Arrheniusa może być spełnione, lecz wtedy doświadczalna wartość energii aktywacji jest uzależniona od energii aktywacji

składowych reakcji elementarnych (w najprostszym przypadku może przedstawiać energie aktywacji najpowolniejszej z nich). Dla wielu reakcji złożonych prawo Arrheniusa nie jest spełnione i zależność  $\ln k$  jako funkcja  $1/T$  nie jest prostoliniowa. Formalnie można wówczas wyznaczyć dla pewnej temperatury wartość  $E_a$  z nachylenia stycznej do tej krzywej w wybranym punkcie, lecz wartość ta jest dla każdej temperatury inna.

### 1.5. Interpretacja parametrów równania Arrheniusa

Sens fizyczny parametrów równania Arrheniusa interpretują w odmienny sposób dwie teorie kinetyczne: **teoria zderzeń aktywnych i teoria stanu przejściowego**.

**Teoria zderzeń aktywnych** pozwala przewidywać szybkości reakcji, które zachodzą w fazie gazowej. W teorii tej zakłada się, że warunkiem zajścia reakcji między cząsteczkami A i B



jest ich zderzenie, przy czym energia tego zderzenia musi być większa od energii aktywacji. Szybkość reakcji zależy od częstości zderzeń i prawdopodobieństwa posiadania przez cząsteczkę energii większej od energii aktywacji.

Częstość zderzeń zależy od:

- stężeń substancji A i B (im większa ilość cząsteczek danej substancji, tym większa szansa na zderzenie)
- wielkości cząsteczek (im większe cząsteczki, tym większe prawdopodobieństwo zderzenia)
- szybkości poruszania się cząsteczek (im szybciej poruszają się cząsteczki, tym krótsze są odstępy czasu między zderzeniami)

W oparciu o powyższe założenia można sformułować równanie opisujące częstość zderzeń:

$$v = \pi r^2 v_w [A][B]$$

gdzie  $r$  jest sumą promieni cząsteczek A i B,  $v_w$  – średnią prędkością cząsteczek A i B.

Prawdopodobieństwo tego, że reagujące ze sobą cząsteczki będą miały energię wyższą lub równą energii aktywacji, jest opisane rozkładem Boltzmanna i proporcjonalne do  $\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ .

Ostatecznie wyrażenie na częstość zderzeń ma postać:

$$v = \pi r^2 v_w \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) [A][B]$$

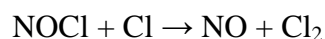
lub

$$v = k [A][B]$$

gdzie  $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ ,  $A = \pi r^2 v_w$

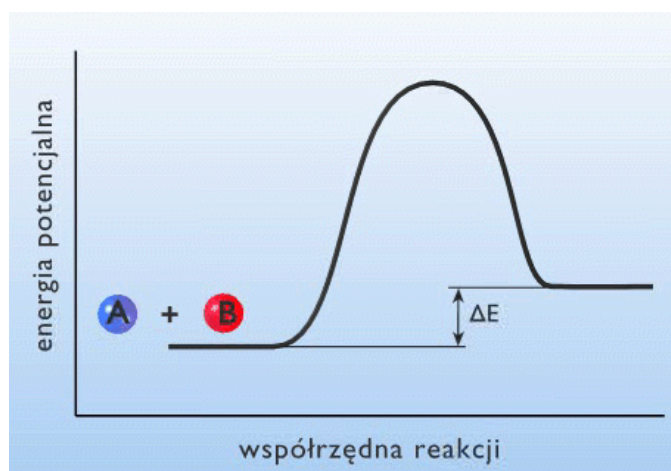
Zgodność zależności teoretycznych z danymi doświadczalnymi jest często mało zadawalająca. Przyczyną jest fakt, że podstawowe założenie teorii zderzeń – odpowiednia energia cząsteczek – okazuje się niewystarczające. W wielu przypadkach istotną rolę odgrywa również odpowiednia orientacja przestrzenna zderzających się cząsteczek.

Przykładem może być reakcja:



w której jest istotne, czy zderzenia między atomami Cl a cząsteczkami NOCl zachodzą od strony chloru czy od strony tlenu. Zderzenia od strony tlenu są nieefektywne, natomiast zderzenia od strony chloru powodują reakcję. Efekty steryczne wpływają zatem na szybkość reakcji.

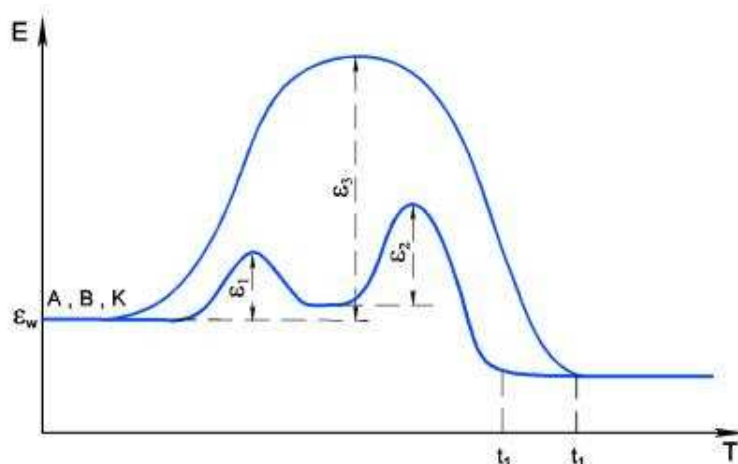
**Teoria kompleksu aktywnego** (nazywana też teorią stanu przejściowego) rozpatruje rozkład energii podczas reakcji (Rys. 1). Tłumaczy ona mechanizmy reakcji zachodzących zarówno w fazie gazowej, jak i w roztworach. Zakłada ona, że podczas elementarnej przemiany chemicznej zrywanie wiązań w substratach i tworzenie nowych odbywa się równocześnie. W trakcie tego procesu reakcji powstaje kompleks przejściowy (kompleks aktywny), którego energia jest wyższa od sumy energii swobodnych substratów. Szybkość reakcji można zatem wyrazić jako iloczyn stałej szybkości rozpadu kompleksu przejściowego i stężenia kompleksu aktywnego.



Rys. 1. Wykres zmian energii układu w czasie przebiegu reakcji.  $\Delta E$  oznacza efekt energetyczny reakcji. Energia produktów jest wyższa od energii substratów, jest to zatem proces endotermiczny

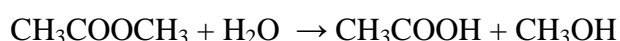
## 1.6. Wpływ katalizatora na kinetykę reakcji chemicznych

Zastosowanie katalizatora jest najczęściej stosowaną metodą zwiększania szybkości reakcji chemicznych poprzez obniżenie energii aktywacji. Katalizator umożliwia alternatywną drogę reakcji, wymagającą niższej energii aktywacji. Bardzo często reakcja w obecności katalizatora przebiega wieloetapowo, a każdy z etapów ma znacznie niższą energię aktywacji ( $E_1$  i  $E_2$ ) niż reakcja bez katalizatora ( $E_3$ ) (Rys. 2).



Rys. 2. Przebieg reakcji bez katalizatora i z katalizatorem

Katalizator może występować w tej samej fazie co reagenty, wówczas jest o kataliza homogeniczna (jednofazowa). Przykładem tego typu katalizy jest reakcja hydrolizy estrów katalizowana jonami  $H^+$

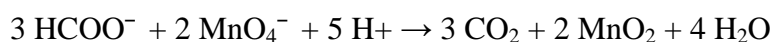


Najczęściej jednak katalizator stanowi fazę stałą, a reagenty znajdują się w fazie ciekłej lub gazowej (kataliza heterogeniczna). W takim przypadku katalizator nazywa się kontaktem. Zasadniczym mechanizmem katalizy heterogenicznej jest adsorpcja substratów na powierzchni katalizatora, co prowadzi do osłabienia wiązań w cząsteczkach substratów, które mają ulec rozerwaniu (obniżenie energii aktywacji) lub zwiększenia prawdopodobieństwa spotkania cząsteczek substratów i przyjęcia ich właściwej orientacji przy wzajemnym oddziaływaniu. Szczególnym przypadkiem katalizy jest autokataliza, w której produkt reakcji pełni jednocześnie funkcje katalizatora danej reakcji (np. kwas octowy w reakcji hydrolizy octanu metylu).

W wielu reakcjach przebiegających w roztworach wodnych duże znaczenie odgrywa kataliza kwasowo-zasadowa. Efektywność katalityczna kwasu lub zasady pełniących rolę katalizatora zależy od wartości stałej dysocjacji kwasowej lub stałej dysocjacji zasadowej.

## 2. Cel ćwiczenia

Ćwiczenie umożliwia zapoznanie się z metodą wyznaczania energii aktywacji na podstawie pomiarów stałych szybkości wyznaczonych w różnych temperaturach oraz badanie wpływu pH na szybkość reakcji. Przykładem reakcji, w której jony wodorowe wpływają na szybkość reakcji jest utlenianie kwasu metanowego przez jony  $MnO_4^-$ , zgodnie z równaniem:



Przebieg reakcji można śledzić spektrofotometrycznie, mierząc zmiany absorbancji w czasie reakcji. W reakcji tej uczestniczą dwa substraty,  $\text{HCOO}^-$  i  $\text{MnO}_4^-$ . Jeżeli kwas metanowy jest w dużym nadmiarze, to reakcja przebiega wg równania kinetycznego pierwszego rzędu. Mierzona absorbancja jest proporcjonalna do stężenia jonów  $\text{MnO}_4^-$ , co umożliwia wyznaczenie stałej szybkości reakcji metodą spektrofotometryczną.

### 3. Zagadnienia do przygotowania

- szybkość reakcji, stała szybkości reakcji, rząd reakcji
- czynniki wpływające na szybkość reakcji
- równania kinetyczne reakcji I i II rzędu
- pojęcie energii aktywacji, równanie Arrheniusa
- teorie kinetyczne
- rola katalizatora
- równowagi kwasowo-zasadowe (stała dysocjacji)
- elektronowe widmo absorpcyjne (parametry pasm)
- prawo Lamberta-Beera

### 4. Materiały

- roztwór wodny  $\text{KMnO}_4$  o stężeniu  $0,01 \text{ mol/dm}^3$
- roztwór wodny  $\text{HCOOH}$  o stężeniu  $1 \text{ mol/dm}^3$
- roztwór wodny  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $1 \text{ mol/dm}^3$
- bufor fosforanowy, pH 7
- bufor fosforanowy, pH 5,5

### 5. Aparatura i sprzęt

- spektrofotometr absorpcyjny z termostatem
- kuwety absorpcyjne, plastikowe
- probówki (15 ml)
- zestaw pipet automatycznych
- zestaw końcówek do pipet
- rękawiczki ochronne
- okulary ochronne

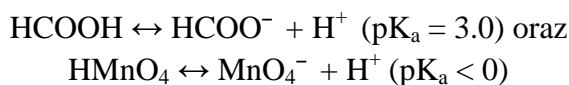
### 6. Wykonanie ćwiczenia

- 6 probówek o pojemności 15 ml umieścić w statywie i napełnić następującymi roztworami: buforem fosforanowym pH 7,0, buforem fosforanowym pH 5,5, 1 M roztworem  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,01 M roztworem  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,01 M roztworem  $\text{KMnO}_4$ , 1 M roztworem  $\text{HCOOH}$
- uruchomić spektrofotometr pod kierunkiem osoby prowadzącej, wybrać funkcję pomiaru widma
- włączyć termostat i ustawić na temperaturę  $20 \text{ }^\circ\text{C}$

- w kuwecie absorpcyjnej (lub w probówce) przygotować roztwór  $\text{KMnO}_4$  o stężeniu **0,0005 M** w buforze fosforanowym pH 7,0 (bez  $\text{HCOOH}$ )
- kuwetę absorpcyjną zawierającą badany roztwór wstawić do spektrofotometru i odczekać 5 min w celu termostatowania próbki
- zarejestrować widmo absorpcyjne tego roztworu w zakresie widzialnym (360-800 nm)
- wyznaczyć długość fali odpowiadającą maksymalnej absorbancji ( $\lambda_{\text{max}}$ )
- przestawić spektrofotometr na funkcję pomiaru kinetycznego (obserwacja zmian absorbancji w  $\lambda_{\text{max}}$ )
- w kuwecie absorpcyjnej przygotować roztwór zawierający  $\text{KMnO}_4$  o stężeniu **0,0005 M** oraz  $\text{HCOOH}$  o stężeniu 0,01 M w buforze fosforanowym o pH 7,0
- roztwór należy szybko wymieszać, umieścić w spektrofotometrze i uruchomić pomiar
- przebieg reakcji śledzić przez 6 min
- na podstawie przebiegu reakcji ustalić taki czas do pomiarów kinetycznych, w którym obserwuje się prostoliniowy spadek absorbancji (2-3 min)
- wykonać analogiczne pomiary dla stężenia  $\text{KMnO}_4$  **0,0002 M** (w pH 7,0)
- dla wybranego stężenia  $\text{KMnO}_4$  wykonać pomiary kinetyczne w pH 5,5, pH 2 (0,01 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), pH 0 (1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- każdy pomiar kinetyczny przeprowadzić przynajmniej dwukrotnie
- dla wybranego pH wykonać pomiary kinetyczne dla temperatury **30°C oraz 40°C**

## 7. Opracowanie wyników

- dla każdej wartości pH narysować wykres  $\ln A = f(t)$  i z nachylenia prostych wyznaczyć wartości stałych szybkości reakcji (lub z prędkości początkowych)
- na podstawie pomiarów temperaturowych obliczyć energię aktywacji
- wykonać analizę niepewności pomiarowych
- przedyskutować wpływ jonów wodorowych, biorąc pod uwagę następujące równowagi kwasowo-zasadowe:



## 8. Literatura

- L. Jones, P. Atkins, „Chemia ogólna”, PWN 2009
- P. Atkins, „Chemia fizyczna”, PWN 2008



KAPITAŁ LUDZKI  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt Fizyka wobec wyzwań XXI wieku współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego