

Przedmiot: Chemia budowlana

Zakład Materiałoznawstwa i Technologii Betonu

Ćw. 4 Kinetyka reakcji chemicznych

Zagadnienia do przygotowania:

Szybkość reakcji chemicznej, zależność szybkości reakcji chemicznej od stężenia i temperatury, reakcje jednorodne i niejednorodne, energia aktywacji, katalizatory, inhibitory, dyfuzja

1. Wstęp teoretyczny

Kinetyka chemiczna zajmuje się badaniem szybkości i mechanizmu reakcji chemicznych. Pojęcie **szybkość reakcji** stosuje się do opisu zmian stężeń reagentów chemicznych w czasie, natomiast **mechanizm reakcji** opisuje kolejne etapy reakcji sumarycznej. Szybkość reakcji chemicznej ma duże znaczenie zarówno teoretyczne, jak i praktyczne. Od szybkości reakcji zależy możliwość jej realizacji w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych. Znajomość szybkości danej reakcji prowadzonej w warunkach przemysłowych umożliwia obliczenie wydajności procesu.

Z kinetycznego punktu widzenia reakcje chemiczne możemy podzielić na **jednorodne (homogeniczne)** zachodzące w obrębie jednej fazy gazowej lub ciekłej, oraz na **niejednorodne (heterogeniczne)**, zachodzące na granicy rozdziału faz. Szybkość procesów chemicznych, z którymi spotykamy się w budownictwie może być bardzo zróżnicowana. Procesy uwodnienia i wiązania gipsu mogą zachodzić w ciągu kilku minut, natomiast reakcje zachodzące podczas wiązania i twardnienia cementu dokonują się w ciągu wielu dni lub lat.

Najważniejszymi czynnikami wpływającymi na szybkość reakcji chemicznej są: **właściwości substancji reagujących, ich stężenia, temperatura oraz czynniki katalizujące.**

Reakcja chemiczna jest to proces polegający na przemianie jednych substancji chemicznych, nazywanych **substratami** w inne substancje chemiczne, zwane **produktami**. Reakcje chemiczne, zapisywane umownie za pomocą równań chemicznych, w rzeczywistości składają się z kilku etapów, których te równania nie uwzględniają. Sposób, w jaki dana reakcja zachodzi, nazywamy mechanizmem reakcji.

Wielkością, która charakteryzuje w sposób ilościowy przebieg reakcji chemicznej, jest **szybkość reakcji chemicznej (v)** zdefiniowana jako:

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt}$$

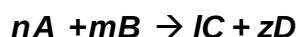
gdzie:

n - liczba moli reagentów,

V - objętość układu,

t - czas

Wyrażenie to określa zmianę liczby moli reagenta zachodzącą w jednostce czasu w odniesieniu do jednostki objętości układu reagującego. Jeżeli rozpatrzymy proces izochoryczny ($V = \text{const}$) zachodzący zgodnie z równaniem:



to przedstawiony wzór można przekształcić do postaci:

$$v = \frac{d\left(\frac{n}{V}\right)}{dt} = \frac{dc}{dt}$$

i stwierdzić, że szybkość reakcji chemicznej zależy od zmiany stężenia składnika w czasie, przy czym

$$v = \frac{dc_p}{dt}$$

lub

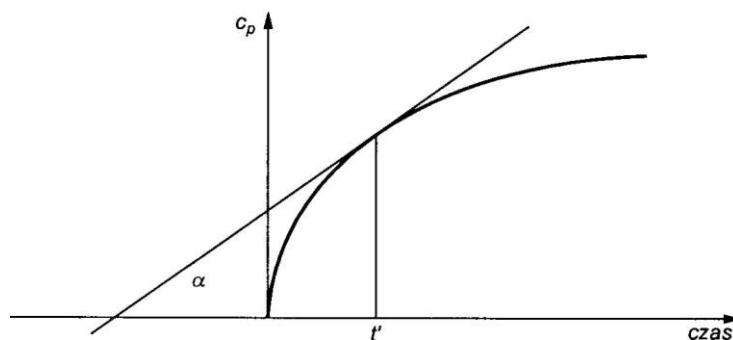
$$v = -\frac{dc_s}{dt}$$

gdzie:

c - stężenie

c_p - stężenie powstającego produktu, c_s - stężenie zanikającego substratu.

W celu określenia szybkości reakcji w chwili t' należy znaleźć zależność $f = c(t)$, np. graficznie za pomocą krzywej kinetycznej i wyznaczyć pochodną dc/dt w chwili t' , która z definicji jest równa tangensowi kąta nachylenia (α) stycznej do krzywej kinetycznej w punkcie o odciętej t' (rys. 1). Jeżeli nie można bezpośrednio oznaczyć stężenia reagentów, to krzywa kinetyczna może przedstawiać zależność innych właściwości układu od czasu reakcji, pod warunkiem, że są one jednoznacznie związane ze stężeniem reagentów, np. ciśnienie, lepkość, itp.



Rys. 1. Krzywa kinetyczna

Dysponując dwiema wartościami stężeń (np. substratu), tj. c_1 w czasie t_1 i c_2 w czasie t_2 można z różnicy stężeń $\Delta c = c_2 - c_1$ wyznaczyć średnią szybkość reakcji (v_s) w przedziale czasu $\Delta t = t_2 - t_1$, gdzie $v_s = \Delta c / \Delta t$.

2. Zależność szybkości reakcji od stężenia substratów

Aby zaszła reakcja chemiczna, cząsteczki muszą spełnić następujące warunki:

- zderzyć się ze sobą,
- mieć dostateczną energię, aby zderzenie było skuteczne, czyli energię równą co najmniej energii aktywacji,
- w trakcie zderzenia być względem siebie właściwie zorientowane, czyli zderzyć się odpowiednimi stronami.

Szybkość reakcji chemicznej zależy od liczby zderzeń skutecznych reagujących cząsteczek. W danej objętości liczba tych zderzeń jest proporcjonalna do stężenia substratów. Zależność szybkości reakcji v (zapisaną ogólnie na str. 3) od stężenia reagentów opisuje równanie kinetyczne reakcji chemicznej:

$$v = k \cdot c_A^n \cdot c_B^m$$

gdzie:

c_A – stężenie substratu A,

c_B – stężenie substratu B,

k – stała szybkości reakcji,

n – rząd reakcji względem składnika A,

m – rząd reakcji względem składnika B.

Dla reakcji przebiegających jednoetapowo, wartości n i m są równe współczynnikom stechiometrycznym odpowiedniego równania reakcji. Dla reakcji złożonych to równanie jest najczęściej równaniem przybliżonym, a o szybkości takiej reakcji decyduje najwolniejszy z jej etapów. **Stała szybkości (k)** jest równa

szybkości reakcji przy jednostkowych stężeniach reagentów i jest funkcją temperatury.

3. Zależność szybkości reakcji od temperatury

Minimalna energia, jaką powinny mieć cząsteczki, aby zderzenie było skuteczne, nosi nazwę **energii aktywacji (E)**, a cząsteczki obdarzone energią równą bądź wyższą od energii aktywacji określa się jako cząsteczki aktywne. Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta liczba cząsteczek aktywnych oraz liczba zderzeń skutecznych, a zatem wzrasta również szybkość reakcji chemicznej.

Zależność stałej szybkości reakcji chemicznej od temperatury opisuje równanie Arrheniusa:

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

gdzie:

T - temperatura, K,

R - stała gazowa,

E - energia aktywacji,

A - współczynnik zwany przedwykładniczym lub współczynnikiem częstości, niezależny od temperatury, lecz zależny od prawdopodobieństwa zajścia zderzenia między cząsteczkami A i B oraz od prawdopodobieństwa, że cząsteczki będą się znajdowały w korzystnych geometrycznie położeniach.

4. Zależność reakcji chemicznej od obecności katalizatorów

Katalizatory są to substancje, które wprowadzone do układu reakcyjnego, nie będąc reagentami, zmieniają szybkość reakcji chemicznej, a same pozostają po reakcji niezmienione. Mechanizm działania katalizatorów polega na obniżeniu energii aktywacji reakcji poprzez zmianę mechanizmu reakcji. Nie prowadzi to do zmiany równania stechiometrycznego reakcji, ani do zmiany równowagi chemicznej reakcji, a jedynie przyspiesza osiągnięcie tego stanu.

Rozróżnia się katalizatory dodatnie, czyli przyspieszające reakcje, zwane **katalizatorami** i katalizatory ujemne, czyli opóźniające reakcję, zwane **inhibitorami**.

5. Szybkość reakcji w układach wielofazowych (heterogenicznych)

W układach wielofazowych, np. ciało stałe - ciecz, ciało stałe – ciało stałe, a takie układy są najczęściej przedmiotem zainteresowania chemii budowlanej, reakcje chemiczne przebiegają na granicy faz. W takich układach szczególne znaczenie mają zjawiska transportu materii, czyli **dyfuzja**. Istotnym ograniczeniem szybkości

reakcji może być mała powierzchnia kontaktu między substratami lub procesy dyfuzji, np.:

- odprowadzenie produktów z miejsca reakcji i doprowadzenie w to miejsce nowych porcji substratu,
- przenikanie jednego z reagentów do drugiego reagenta przez warstwę produktu.

Mieszanie i wzrost temperatury powodują wzrost szybkości dyfuzji, a więc i przyspieszenie przebiegu reakcji. Zjawisko dyfuzji odgrywa zasadniczą rolę w układach wielofazowych, ale w układach jednofazowych też nie jest bez znaczenia.

ĆWICZENIE PRAKTYCZNE : OKREŚLENIE WPŁYWU STĘŻENIA SUBSTRATÓW NA SZYBKOŚĆ REAKCJI CHEMICZNYCH

Sprzęt potrzebny do wykonania ćwiczenia: zlewki polietylenowe 50 cm³ (4 sztuki), pipeta 10 cm³, sekundomierz, mieszadło magnetyczne

Odczynniki i materiały potrzebne do wykonania ćwiczenia: woda, HCl (2 mol/dm³), Na₂S₂O₃ (1 mol/dm³)

PRZEBIEG ĆWICZENIA

Do 4 zlewek o pojemności 100 cm³ wlać po 50 cm³ wody destylowanej i po 2 cm³ HCl o stężeniu 2 mol/dm³. Do zlewki nr 1 dodać 2 cm³ tiosiarczanu sodowego i mierzyć sekundomierzem czas od momentu dodania odczynnika do chwili pojawienia się pierwszego zmętnienia roztworu. Do zlewek nr 2, 3, 4 dodać odpowiednio 4, 6, 10 cm³ roztworu tiosiarczanu, mierząc jak poprzednio czas pojawienia się zmętnienia roztworu. Zmętnienie roztworu jest wynikiem wydzielania się koloidalnej siarki zgodnie z reakcją:



Przyjmując, że określony stopień zmętnienia roztworu jest wywołany zawsze tym samym stężeniem siarki rozproszonej w roztworze, szybkość reakcji można uznać za odwrotnie proporcjonalną do czasu trwania reakcji, w którym zostało osiągnięte pierwsze zmętnienie

$$v = \frac{c_s}{t}$$

gdzie: c_s – stężenie rozproszonej siarki, t – czas trwania reakcji

stąd

$$v = \text{const} \left(\frac{1}{t} \right)$$

W ten sposób dla celów porównawczych można wyznaczyć względną szybkość reakcji (v_n')

$$\begin{aligned} v_1 &= \text{const} \left(\frac{1}{t_1} \right); & v_1' &= 1 \\ v_2 &= \text{const} \left(\frac{1}{t_2} \right); & v_2' &= \frac{v_2}{v_1} = \frac{t_1}{t_2} \\ v_3 &= \text{const} \left(\frac{1}{t_3} \right); & v_3' &= \frac{v_3}{v_1} = \frac{t_1}{t_3} \\ \text{itd.} \end{aligned}$$