

Uwaga: te fragmenty, które są na żółtym tle nie są obowiązkowe.

Wstęp

Kinetyka formalna jest działem kinetyki chemicznej zajmującym się opisem przebiegu reakcji chemicznych za pomocą równań różniczkowych. W przypadku reakcji homogenicznych (w objętości), gdy układ jest jednorodny przestrzennie i stężenia nie zależą od położenia, do opisu używane są *równania różniczkowe zwyczajne*. Jeżeli musimy brać pod uwagę zmianę stężeń w przestrzeni, to pojawiają się dodatkowo efekty transportu składników. Wtedy opis wymaga *równań różniczkowych cząstkowych*. Inne działy kinetyki chemicznej zajmują się np. ustalaniem mechanizmów reakcji chemicznych, wpływem katalizatorów na przebieg reakcji czy wykorzystaniem metod doświadczalnych badania przebiegu reakcji.

Szybkość reakcji chemicznej zależy przede wszystkim od składu i temperatury. Jeżeli temperatura otoczenia jest stała, to możemy przyjąć, że szybkość ta jest określone tylko przez aktualny skład. Stężenie molowe składnika X będziemy oznaczali symbolem $[X]$. Najczęściej używaną praktyczną jednostką stężenia molowego jest mol/dm^3 . Dalej przyjmiemy, że reakcje są homogeniczne przestrzennie, a zatem stężenie będzie zależało tylko od czasu (nie będzie zależało od położenia w reaktorze chemicznym), a zatem $[X]$ będzie tylko funkcją czasu, $[X] = [X](t)$, chociaż w większości przypadku nie będziemy używali symbolu $[X](t)$, tylko samego $[X]$ pamiętając jednak, że chodzi o funkcję zależną od czasu.

Rozważmy przykładową reakcję



Jak widzimy składniki A oraz B są zużywane (*substraty*), a powstają C oraz D (*produkty*). Ilości składników będą się zmieniały w czasie, ale na skutek prawa zachowania materii zmiany ilości reagentów A , B , C i D muszą być ze sobą powiązane. Równanie chemiczne postaci (1) jest tylko zapisem bilansu ilości składników. Na przykład stwierdza, że jeżeli w reakcji zużyje się 0,3 mola reagenta B , to w tym samym czasie musi ubyc dokładnie 0,6 mola reagenta A .

Szybkość zmiany ilości składnika X jest zdefiniowana jako pochodna względem czasu: $\frac{d[X]}{dt}$. Jeżeli odniesiemy to do naszej przykładowej reakcji (1), to widzimy, że zużycie jednego mola składnika B wymaga dwóch moli składnika A , co oznacza, że zachodzi zależność

$$\frac{d[A]}{dt} = 2 \frac{d[B]}{dt}.$$

Podobne zależności otrzymujemy dla produktów: jeden mol powstałego C oznacza, że równolegle powstały trzy mole D , tak więc szybkość powstawania D jest trzykrotnie większa niż dla C , czyli

$$\frac{d[D]}{dt} = 3 \frac{d[C]}{dt}.$$

Jaka jest zależność pomiędzy produktami a substratami? W tym przypadku należy też uwzględnić znak: jeżeli reakcja (1) zachodzi w kierunku zgodnie z zapisem, to ubywa substratów oraz przybywa produktów. Oznacza to, że np. pochodne $\frac{d[A]}{dt}$, $\frac{d[C]}{dt}$ są przeciwnego znaku. Tak więc mamy

$$\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt}.$$

Podsumowując możemy napisać, że ze stechiometrii reakcji (1) wynika, iż

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[D]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt}.$$

Powyższe równości pokazują jak pojedynczej reakcji można przypisać jedną szybkość reakcji ν . Jest to mianowicie pochodna stężenia reagenta podzielona przez jego współczynnik stechiometryczny ν_X (z uwzględnieniem znaku). Zatem dla reakcji



gdzie współczynniki stechiometryczne mogą być dodatnie lub ujemne szybkość reakcji jest zdefiniowana jako

$$\nu = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[X_i]}{dt}, \quad (3)$$

dla dowolnego $i = 1, 2, \dots$. Ważne jest, że ν **nie zależy** od wybranego składnika X_i .

Jeżeli stężenia reagentów wyrażamy w molach na liter, to jednostką szybkości reakcji będzie mol na liter na sekundę tj. $\text{mol} / (\text{dm}^3 \cdot \text{s})$, czyli $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

Szybkość reakcji zależy od stężenia reagentów, stężenia katalizatorów, warunków reakcji takich, jak temperatura, ciśnienie itd. Formalnie oznacza to, że np. dla reakcji (1) mamy

$$\nu = f([A], [B], [C], [D], T, p, \dots). \quad (4)$$

Zależność (4) na szybkość reakcji ν nazywamy *równaniem kinetycznym* reakcji. Równanie to wyznacza się doświadczalnie lub w oparciu o szczegółową znajomość **mechanizmu reakcji** (sekwencję *reakcji elementarnych*). W ogólności nie można go wyznaczyć z równania stechiometrycznego reakcji, które jest tylko zapisem bilansu masy. Na przykład synteza bromowodoru z pierwiastków jest reakcją złożoną o sumarycznym równaniu



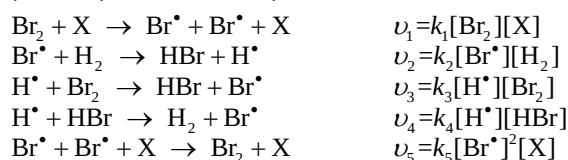
a równanie kinetyczne *ma postać*¹

$$\nu = \frac{k[\text{H}_2]\sqrt{[\text{Br}_2]^3}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]}. \quad (6)$$

a nie

$$\nu = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]. \quad (7)$$

¹ Równanie kinetyczne tworzenia HBr z pierwiastków można wyprowadzić w oparciu o mechanizm tej reakcji zaproponowany w 1919 r. (w zapisie etapów elementarnych X oznacza Br₂ lub H₂, a kropka (•) oznacza wolny rodnik):



W równaniu tym występują dwie stałe kinetyczne, k i k' . Stałe tego typu wyznacza się zazwyczaj doświadczalnie. Na podstawie (6) stwierdzamy, że stężenie bromowodoru jako funkcja czasu będzie spełniało następujące równanie różniczkowe zwyczajne

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2]\sqrt{[\text{Br}_2]^3}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]}. \quad (8)$$

(Aby można było rozwiązać jednoznacznie to równanie musimy jeszcze wprowadzić warunki początkowe, czyli stężenia $[\text{H}_2]_0, [\text{Br}_2]_0$ oraz wyrazić $[\text{H}_2]$ i $[\text{Br}]$ poprzez $[\text{HBr}]$. Będzie to omówione dalej).

Równanie kinetyczne bardzo często ma postać

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta \dots \quad (9)$$

gdzie stała k jest nazywana *homogeniczną stałą szybkości* (lub krócej – stałą szybkości), wykładniki $\alpha, \beta, \dots$ określają rząd reakcji względem $A, B, \dots$, suma wykładników $n = \alpha + \beta + \dots$ to tzw. *całkowity rząd reakcji*. Rzadko się zdarza, że wykładniki występujące w równaniu (9) są współczynnikami stechiometrycznymi. Oznacza to, że dla niektórych reakcji typu



równanie kinetyczne wyraża się wzorem

$$v = k[A]^a[B]^b \dots \quad (11)$$

Na przykład dla reakcji $A + B \rightarrow P$, której równanie kinetyczne określone jest przez stechiometrię możemy napisać $-\frac{d[A]}{dt} = v = k[A][B]$, czyli

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B],$$

a dla reakcji $A + A \rightarrow P$ równanie to będzie miało postać

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2.$$

Przykłady

1. Reakcje pierwszego rzędu

Rozważmy reakcję rozkładu



zakładając, że zachodzi ona zgodnie z kinetyką pierwszego rzędu, zatem stężenie substancji A spełnia równanie

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]. \quad (13)$$

Jeżeli wprowadzimy oznaczenie $y(t) = [A](t)$, to widzimy, że mamy znane proste równanie

$$y' = -ky,$$

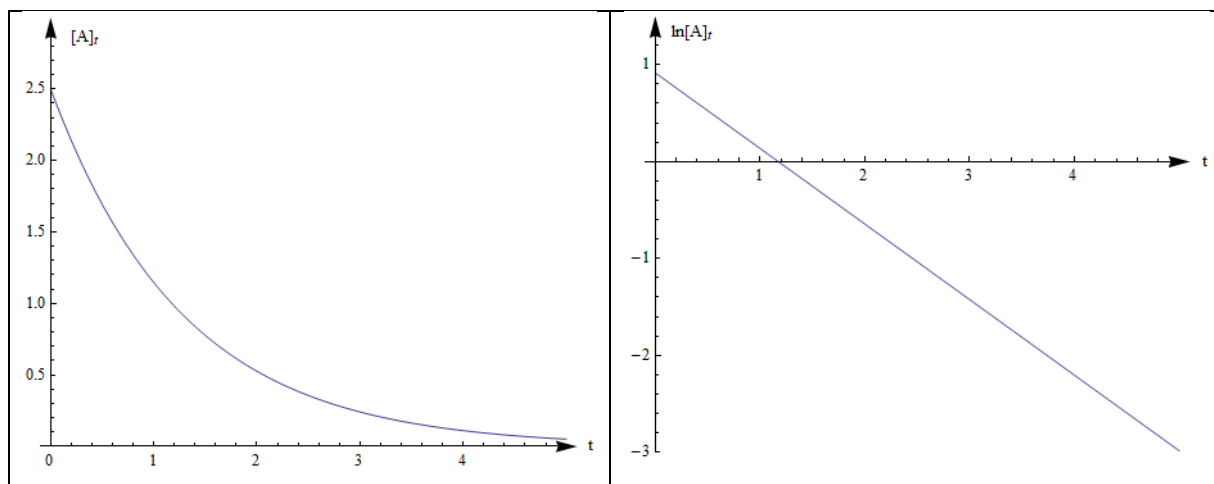
którego rozwiązaniem jest $y(t) = y(0)e^{-kt}$, czyli

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}. \quad (14)$$

Ze wzoru tego widzimy, że dla reakcji pierwszego rzędu stężenie $[A]$ zanika wykładniczo. Widać z niego także, że na podstawie wykresu $\ln[A]$ o czasie t można stwierdzić czy dana reakcja jest pierwszego rzędu, gdyż

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0, \quad (15)$$

więc zależność ta powinna być liniowa.



Rys. 1. Wykres rozwiązanie równania (13) opisującego reakcję pierwszego rzędu (12) w układzie zwykłym i w układzie ze skalą logarytmiczną na osi OY. Przykładowe wartości: $[A]_0 = 2,5$ oraz $k = 0,78$.

2. Reakcje drugiego rzędu

Mamy tu dwa najbardziej typowe przypadki²



lub



Reakcja $A + A \rightarrow P$

W przypadku reakcji (16) zależność stężenia od czasu będzie opisana równaniem

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2. \quad (18)$$

Oznaczając dla wygody $y = [A]$ mamy równanie postaci

$$\frac{dy}{dt} = -ky^2,$$

które całkujemy następująco

² Podane przypadki dają reakcję drugiego rzędu, gdy kinetyka jest określona przez stechiometrię. Wtedy mamy dla reakcji (16) oraz (17) szybkość $v = k[A]^2$ lub $v = k[A][B]$. Nie są to oczywiście jedyne reakcje drugiego rzędu. Na przykład dla reakcji $A + 2B \rightarrow P$ może się zdarzyć, że szybkość jest równa $v = k[A][B]$ zamiast $v = k[A][B]^2$.

$$\frac{dy}{y^2} = -k dt \Rightarrow \int_{y_0}^y \frac{dy}{y^2} = -k \int_0^t dt,$$

$$-\frac{1}{y(t)} + \frac{1}{y_0} = -kt, \quad \frac{1}{y(t)} = kt + \frac{1}{y_0},$$

co daje rozwiązanie

$$y(t) = \frac{y_0}{1 + ky_0 t}, \quad \text{czyli } [A] = \frac{[A]_0}{1 + k[A]_0 t}, \quad (19)$$

gdzie $y_0 = [A]_0$ to początkowe stężenie reagenta A . Zgodnie z powyższymi wzorami w przypadku reakcji drugiego rzędu typu (16) zależność $1/[A]$ od czasu t jest linią prostą, której nachylenie określone jest przez stałą szybkości k :

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t. \quad (20)$$

Reakcja $A + B \rightarrow P$

Rozważmy teraz reakcję drugiego rzędu postaci (17) przy założeniu, że stężenia zmieniają się w czasie zgodnie z kinetyką wyznaczoną przez zapis równania, czyli

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B], \quad \frac{d[B]}{dt} = -k[A][B]. \quad (21)$$

Powyższe równania są przykładem układu równań różniczkowych zwyczajnych, ale łatwo jest sprowadzić ten układ do pojedynczego równania, gdyż wielkości $[A]$ oraz $[B]$ są ze sobą powiązane bilansem materiałowym. Wygodnie jest wprowadzić zmienną $y(t)$ określoną następująco

$$y(t) = [A]_0 - [A], \quad (22)$$

czyli $[A] = [A]_0 - y(t)$. Zmienna $y(t)$ oznacza zużycie składnika A w funkcji czasu. W szczególności $y(0) = [A]_0 - [A]_0 = 0$. Ze stechiometrii równania (17) widzimy, że ubytkowi jednego mola A towarzyszy ubytek jednego mola B , zatem mamy także

$$[B] = [B]_0 - y(t). \quad (23)$$

Wykorzystując zależności (21), (22), (23) otrzymujemy

$$\frac{dy}{dt} = k([A]_0 - y)([B]_0 - y). \quad (24)$$

Równanie to można bez trudu rozwiązać analitycznie. Należy jednak rozróżnić dwa przypadki w zależności od warunków początkowych: (i) $[A]_0 \neq [B]_0$, (ii) $[A]_0 = [B]_0$.

Przypadek $[A]_0 \neq [B]_0$. Mamy wtedy

$$\begin{aligned}\frac{dy}{([A]_0 - y)([B]_0 - y)} &= kdt, \\ \int_{y_0}^y \frac{dy}{([A]_0 - y)([B]_0 - y)} &= k \int_0^t dt, \\ \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \int_{y_0}^y \left(\frac{1}{[A]_0 - y} - \frac{1}{[B]_0 - y} \right) dy &= kt,\end{aligned}$$

co przy uwzględnieniu, że $y_0 = 0$ daje

$$-\ln([A]_0 - y) + \ln([B]_0 - y) - (-\ln[A]_0 + \ln[B]_0) = ([B]_0 - [A]_0)kt, \quad (25)$$

czyli przy użyciu stężeń wg (22) i (23) mamy

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} - \ln \frac{[B]}{[B]_0} = -([B]_0 - [A]_0)kt. \quad (26)$$

Widać, że reakcja $A + B \rightarrow P$ jest drugiego rzędu, gdy wykres zależności

$$\ln([A]/[A]_0) - \ln([B]/[B]_0),$$

od czasu jest liniowy. Zatem sporządzając wykres zależności (26) przedstawionej w postaci

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A][B]_0}{[B][A]_0} = k \cdot t,$$

gdzie na osi pionowej odkładamy $\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A][B]_0}{[B][A]_0}$, a na osi poziomej czas t , otrzymamy stałą szybkości z nachylenia otrzymanej linii prostej ($k = \tan \alpha$).

Oczywiście z równania (25) możemy jawnie wyliczyć postać rozwiązania $y(t)$:

$$y(t) = [A]_0[B]_0 \frac{1 - e^{([B]_0 - [A]_0)kt}}{[A]_0 - [B]_0 e^{([B]_0 - [A]_0)kt}}.$$

Uwzględniając teraz, że $[A] = [A]_0 - y(t)$ otrzymamy

$$[A] = [A]_0 \frac{[A]_0 - [B]_0}{[A]_0 - [B]_0 e^{([B]_0 - [A]_0)kt}}. \quad (27)$$

Rozwiązanie to daje możliwość łatwego przeanalizowania przypadku granicznego: co się dzieje ze stężeniem $[A]$, gdy $t \rightarrow \infty$? Rozważmy dwa przypadki.

1) $[A]_0 < [B]_0$

Mamy zatem $[B]_0 - [A]_0 > 0$ czyli $\lim_{t \rightarrow \infty} e^{([B]_0 - [A]_0)kt} = \infty$, zatem

$$[A] \rightarrow 0 \text{ dla } t \rightarrow \infty. \quad (28)$$

2) $[A]_0 > [B]_0$

Teraz $[B]_0 - [A]_0 < 0$, więc $\lim_{t \rightarrow \infty} e^{([B]_0 - [A]_0)kt} = 0$. Stąd

$$[A] \rightarrow [A]_0 \frac{[A]_0 - [B]_0}{[A]_0} = [A]_0 - [B]_0 \quad \text{dla } t \rightarrow \infty. \quad (29)$$

Przypadek $[A]_0 = [B]_0$

Teraz równanie (24) ma postać

$$\frac{dy}{dt} = k([A]_0 - y)^2. \quad (30)$$

Mamy więc

$$\int_0^y \frac{dy}{([A]_0 - y)^2} = k \int_0^t dt,$$

$$\left. \frac{1}{[A]_0 - y} \right|_0^{y(t)} = kt,$$

skąd

$$[A] = [A]_0 - y(t) = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 kt}. \quad (31)$$

Z postaci tego rozwiązania widać, że $\lim_{t \rightarrow \infty} [A] = 0$.

Rozważmy teraz reakcję



dla której ustalona eksperymentalnie szybkość $v = k[A][B]$. Jest to zatem reakcja drugiego rzędu (gdyby szybkość reakcji odpowiadała stechiometrii, tj. $v = k[A][B]^2$, to mielibyśmy oczywiście reakcję trzeciego rzędu). Tak więc mamy

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B], \quad -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = k[A][B],$$

czyli

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B], \quad \frac{d[B]}{dt} = -2k[A][B]. \quad (33)$$

Wprowadzając wygodną funkcję $y(t)$ określoną przez $[A] = [A]_0 - y(t)$, mamy ze stechiometrii równania (32) także $[B] = [B]_0 - 2y(t)$. Równania (33) sprowadzają się teraz do jednego równania różniczkowego zwyczajnego

$$\frac{dy}{dt} = k([A]_0 - y)([B]_0 - 2y). \quad (34)$$

Równanie to jest bardzo podobne do (24). Właściwie można się posłużyć rozwiązaniem (26), wystarczy tylko przepisać (34) następująco

$$\frac{dy}{dt} = 2k([A]_0 - y)([B]_0 / 2 - y). \quad (35)$$

Zatem w rozwiązaniu (26) podstawiamy: $k \leftarrow 2k$, $[B]_0 \leftarrow [B]_0 / 2$, skąd

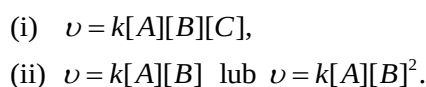
$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} - \ln \frac{2[B]}{[B]_0} = -([B]_0 - 2[A]_0)kt. \quad (36)$$

3. Reakcja trzeciego rzędu

Typowymi przypadkami mogą tu być reakcje opisane równaniami



Równania kinetyczne mogą być różne. Rozważymy następujące warianty:



Przypadek (i) $A+B+C \rightarrow P$ oraz równe początkowe stężenia $[A]_0=[B]_0=[C]_0$.

Równanie różniczkowe dla składnika A ma postać:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B][C]. \quad (38)$$

Wygodnie jest wprowadzić pomocniczą zmienną $y(t)=[A]_0-[A]_t$ ($y(t)$ mówi, ile przereagowało składnika A do chwili t [moli/objętość]). Po uwzględnieniu bilansu dla równania $A + B + C \rightarrow P$ mamy też $[B]=[B]_0-y$, $[C]=[C]_0-y$ oraz równości $y' = ([A]_0-[A])' = -[A]'$ otrzymujemy problem początkowy

$$\begin{cases} \frac{dy}{dt} = k(a-y)(b-y)(c-y), \\ y(0) = 0, \end{cases} \quad (39)$$

gdzie $a=[A]_0$, $b=[B]_0$, $c=[C]_0$ są stężeniami początkowymi substratów. Postać rozwiązania równania (39) zależy od relacji pomiędzy początkowymi stężeniami a , b , c . Najprostsza jest sytuacja, gdy początkowe stężenia są równe: $a=b=c$, wtedy problem (39) przyjmie postać:

$$\begin{cases} \frac{dy}{dt} = k(a-y)^3, \\ y(0) = 0. \end{cases} \quad (40)$$

Całkujemy to równanie standardową metodą:

$$\begin{aligned} \int_{y(0)}^y \frac{dy}{(a-y)^3} &= \int_0^t k dt \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{2(a-y)^2} \Big|_0^{y(t)} = kt \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{2(a-y(t))^2} - \frac{1}{2a^2} = kt, \\ \frac{1}{2(a-y(t))^2} &= kt + \frac{1}{2a^2}, \quad (a-y(t))^2 = \frac{1}{2kt + \frac{1}{a^2}}, \quad a-y(t) = \frac{1}{\sqrt{2kt + \frac{1}{a^2}}}. \end{aligned}$$

W ostatniej równości przy pierwiastkowaniu uwzględniliśmy znak dodatni, gdyż wiemy, że $y(t) < a$, czyli $a - y(t) > 0$. Ostatecznie otrzymujemy rozwiązanie

$$\begin{aligned} y(t) &= a \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2a^2kt + 1}} \right), \\ [A]_t &= a - y(t) = \frac{a}{\sqrt{2a^2kt + 1}}. \end{aligned} \quad (41)$$

Z powyższego wzoru widzimy, że

$$\lim_{t \rightarrow \infty} [A]_t = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{a}{\sqrt{2a^2kt + 1}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{[A]_0}{\sqrt{2[A]_0^2kt + 1}} = 0. \quad (42)$$

Wynik taki jest oczekiwany, gdyż w przypadku reakcji $A + B + C \rightarrow \text{produkty}$ oraz równych początkowych stężeń $[A]_0 = [B]_0 = [C]_0$ (początkowe ilości składników są zbilansowane) spodziewamy się, że składniki będą się wyczerpywać równomiernie. Otrzymaliśmy także wynik ilościowy: dla dużych czasów

$$[A]_t \approx \frac{[A]_0}{\sqrt{2[A]_0^2kt}} = \frac{1}{\sqrt{2kt}}, \quad (43)$$

tzn. w końcowej fazie reakcji, asymptotyczne zmierzanie stężenia do zera ma charakter $t^{-1/2}$, niezależnie od początkowego stężenia składników $a = [A]_0$.

Przypadek (i) $A+B+C \rightarrow P$ oraz początkowe stężenia $[A]_0 = [B]_0 \neq [C]_0$.

Mamy w tym przypadku $a = b \neq c$, zatem równanie (39) przyjmie teraz postać

$$\begin{cases} \frac{dy}{dt} = k(a-y)^2(c-y), \\ y(0) = 0. \end{cases} \quad (44)$$

Całkujemy równanie jak powyżej (choć tym razem użyjemy całki nieoznaczonej)

$$\int \frac{dy}{(a-y)^2(c-y)} = \int k dt,$$

co wymaga rozkładu funkcji wymiernej na ułamki proste:

$$\frac{1}{(a-y)^2(b-y)} = \frac{1}{(c-a)^2} \left[\frac{-1}{a-y} + \frac{c-a}{(a-y)^2} + \frac{1}{b-y} \right].$$

Możemy teraz całkować

$$\begin{aligned} \int \frac{1}{(c-a)^2} \left[\frac{-1}{a-y} + \frac{c-a}{(a-y)^2} + \frac{1}{c-y} \right] dy &= \int k dt, \\ \frac{1}{(c-a)^2} \left[\ln(a-y) + \frac{c-a}{a-y} - \ln(c-y) \right] &= kt + \text{const}, \\ \ln \left(\frac{a-y}{c-y} \right) + \frac{c-a}{a-y} &= (c-a)^2 kt + \text{const}. \end{aligned}$$

Stała (*const*) po prawej stronie może być uzyskana z warunku początkowego: $y = 0$ dla $t = 0$:

$$const = \ln\left(\frac{a - y(0)}{c - y(0)}\right) + \frac{c - a}{a - y(0)} = \ln\left(\frac{a}{c}\right) + \frac{c - a}{a} = \ln\frac{[A]_0}{[C]_0} + \frac{[C]_0}{[A]_0} - 1. \quad (45)$$

Zauważmy, że uzyskaliśmy rozwiązanie $y = y(t)$ w tzw. formie uwikłanej. Dla dowolnej chwili $t > 0$ wartość rozwiązania ($y(t)$) spełnia następujące równanie nieliniowe

$$\ln\left(\frac{a - y(t)}{c - y(t)}\right) + \frac{c - a}{a - y(t)} = (c - a)^2 kt + const, \quad (46)$$

gdzie *const* jest dana wzorem (45). Niestety z tego równania nie można „odzyskać” y przy pomocy zwykłych wzorów. Oczywiście rozwiązanie istnieje, ale nie wyraża się tak prosto.

[Materiał na żółtym tle nie obowiązuje]

Dla ustalenia uwagi przyjmijmy przykładowe wartości stężeń początkowych i stałej kinetycznej

$$[A]_0 = [B]_0 = 1, [C]_0 = 2, k = 0,5, \quad (47)$$

wtedy (46) przyjmie postać

$$\ln\left(\frac{1 - y(t)}{2 - y(t)}\right) + \frac{1}{1 - y(t)} = 0,5t + 1 - \ln 2. \quad (48)$$

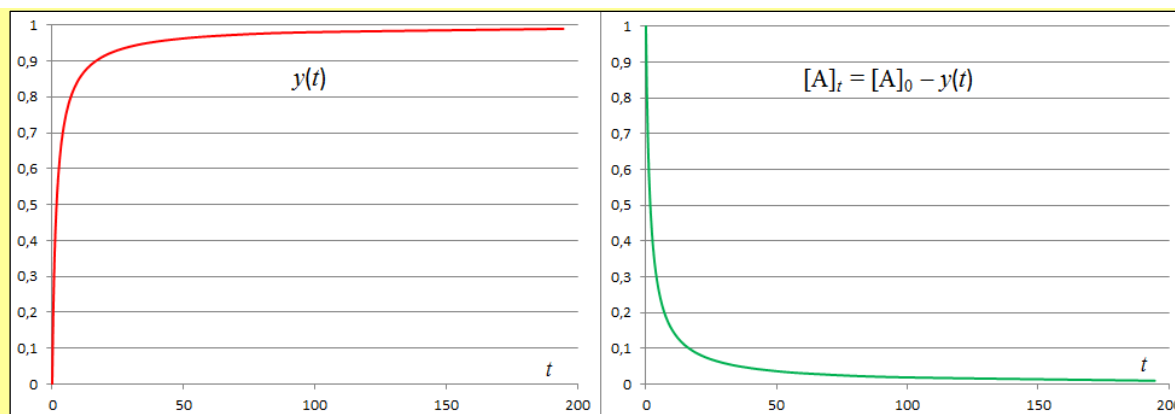
lub z wartością przybliżoną $1 - \ln 2 = 0,6989... \approx 0,7$

$$\ln\left(\frac{1 - y(t)}{2 - y(t)}\right) + \frac{1}{1 - y(t)} = 0,5t + 0,7. \quad (49)$$

Mimo, że równanie (49) nie daje *jawnej postaci* rozwiązania (mówimy, że w tym przypadku rozwiązanie jest dane w *postaci uwikłanej*), to dla każdej wartości t możemy bez trudu rozwiązać równanie nieliniowe i uzyskać odpowiednie $y(t)$. Na przykład dla $t=10$ równanie ma postać

$$\ln\left(\frac{1 - y_*}{2 - y_*}\right) + \frac{1}{1 - y_*} = 5,7. \quad (50)$$

gdzie szukamy $y_* = y(10)$. Numeryczne rozwiązanie wynosi $y(10) = 0,8481$.



Rys. 2. Wykresy pokazujące rozwiązanie równania (44) dla przykładowych stężeń początkowych $[A]_0=[B]_0=1$, $[C]_0=2$, oraz stałej szybkości $k=0,5$. Funkcja $y=y(t)$ dana jest równaniem uwikłanym (49). Jak widać reakcja kończy się w chwili $t=200$, kiedy stężenie substratu A praktycznie spada do zera.

Przypadek (i) $A+B+C \rightarrow P$ oraz wszystkie początkowe stężenia $[A]_0$, $[B]_0$, $[C]_0$ różne.

Ponieważ wszystkie wartości a , b , c są różne więc równanie (39) sprowadza się do policzenia całki

$$\int \frac{dy}{(a-y)(b-y)(c-y)} = \int k dt, \quad (51)$$

w której mianownik zawiera różne pierwiastki, zatem rozkład na ułamki proste ma postać

$$\frac{1}{(a-y)(b-y)(c-y)} = \frac{A}{a-y} + \frac{B}{b-y} + \frac{C}{c-y}, \quad (52)$$

skąd $A = \frac{1}{(b-a)(c-a)}$, $B = \frac{1}{(a-b)(c-a)}$, $C = \frac{1}{(a-c)(b-c)}$. Po obliczeniu całek w (51) otrzymamy

$$\begin{aligned} -A \ln(a-y) - B \ln(b-y) - C \ln(c-y) &= kt + \text{const} \\ \ln((a-y)^A (b-y)^B (c-y)^C) &= -kt + \text{const}, \\ (a-y)^A (b-y)^B (c-y)^C &= (\text{const}) e^{-kt} \end{aligned} \quad (53)$$

czyli

$$(a-y)^{(b-c)} (b-y)^{(c-a)} (c-y)^{(a-b)} = (\text{const}) e^{-k(a-b)(a-c)(b-c)t}, \quad (54)$$

gdzie $\text{const} = a^{(b-c)} b^{(c-a)} c^{(a-b)}$, więc

$$\begin{aligned} (a-y)^{(b-c)} (b-y)^{(c-a)} (c-y)^{(a-b)} &= a^{(b-c)} b^{(c-a)} c^{(a-b)} e^{-k(a-b)(a-c)(b-c)t}, \\ (1-y/a)^{(b-c)} (1-y/b)^{(c-a)} (1-y/c)^{(a-b)} &= e^{-k(a-b)(a-c)(b-c)t}. \end{aligned} \quad (55)$$

Oznacza to, że dla danego $t \geq 0$ rozwiązanie $y(t)$ dane jest równaniem uwikłanym

$$(1-y(t)/a)^{(b-c)} (1-y(t)/b)^{(c-a)} (1-y(t)/c)^{(a-b)} = e^{-k(a-b)(a-c)(b-c)t}. \quad (56)$$

Jak pamiętamy $[A]=a-y(t)$, $[B]=b-y(t)$, oraz $[C]=c-y(t)$, więc wzór (56) można zapisać tak

$$[A]^{(b-c)} [B]^{(c-a)} [C]^{(a-b)} = e^{-k(a-b)(a-c)(b-c)t}. \quad (57)$$

Weźmy dla przykładu $[A]_0=1$, $[B]_0=2$, $[C]_0=3$:

$$\begin{aligned} (1-y(t))^{-1}(1-y(t)/2)^2(1-y(t)/3)^{-1} &= e^{2kt}, \\ \frac{(1-y(t)/2)^2}{(1-y(t))(1-y(t)/3)} &= e^{2kt}. \end{aligned} \quad (58)$$

Akurat w tym konkretnym przypadku jest to równanie kwadratowe na $y(t)$, które łatwo rozwiązać

$$\left(\frac{1}{3}e^{2kt} - \frac{1}{4}\right)(y(t))^2 + \left(1 - \frac{4}{3}e^{2kt}\right)y(t) + e^{2kt} - 1 = 0, \quad \Delta = -e^{2kt} + \frac{4}{9}e^{4kt},$$

skąd

$$y(t) = \frac{-\left(1 - \frac{4}{3}e^{2kt}\right) - \sqrt{-e^{2kt} + \frac{4}{9}e^{4kt}}}{2\left(\frac{1}{3}e^{2kt} - \frac{1}{4}\right)} = \frac{(4 - 3e^{-2kt}) - \sqrt{4 - 3e^{-2kt}}}{2 - \frac{3}{2}e^{-2kt}}. \quad (59)$$

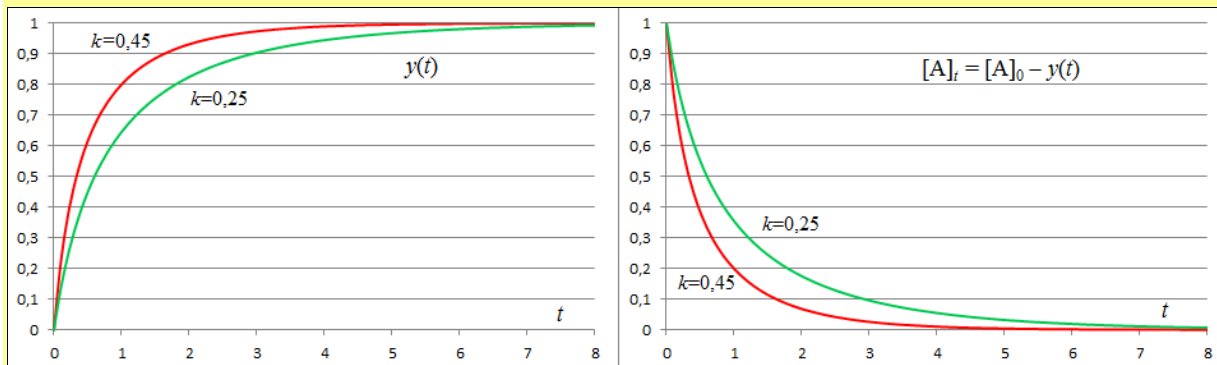
Rozwiązanie powyższe dla dwóch stałych szybkości $k = 0,45$ i $k = 0,25$ jest pokazana na **Rys. 3**.

Zauważmy, że

$$\lim_{t \rightarrow \infty} y(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{(4 - 3e^{-2kt}) - \sqrt{4 - 3e^{-2kt}}}{2 - (3/2)e^{-2kt}} = \frac{(4 - 0) - \sqrt{4 - 0}}{2 - 0} = \frac{4 - 2}{2} = 1,$$

co oznacza, że $[A]_t = [A]_0 - y(t) = 1 - y(t) \rightarrow 0$ dla $t \rightarrow \infty$. Jest to wynik oczekiwany, gdyż w tym przykładzie składnika A jest najmniej, i to on będzie się wyczerpywał do zera. Dla pozostałych mamy

$$[B]_t = [B]_0 - y(t) = 2 - y(t) \rightarrow 1, \quad [C]_t = [C]_0 - y(t) = 3 - y(t) \rightarrow 2.$$



Rys. 3. Przykładowe rozwiązania równania (39) dla sytuacji, gdy wszystkie stężenia początkowe są różne. W tym przypadku $[A]_0=1$, $[B]_0=2$, $[C]_0=3$. Pokazano także wpływ wartości stałej szybkości k na przebieg rozwiązań: $k=0,45$ (czerwony), $k=0,25$ (zielony). Jak widać, gdy k jest większa, to spadek stężenia ($[A]_t$) jest szybszy.

W ogólności jednak równanie (56) nie może być rozwiązane prostymi wzorami (takimi jak (59)), choć można je baz problemu rozwiązywać numerycznie. Na przykład dla warunków początkowych

$$[A]_0 = 2,5, [B]_0 = 1,3, [C]_0 = 3,0 \quad (60)$$

mamy $b - c = -1,7$, $c - a = -0,5$, $a - b = 0,2$ równanie (56) przyjmie postać

$$\begin{aligned} (1-y(t)/2,5)^{-1,7}(1-y(t)/1,3)^{-0,5}(1-y(t)/3)^{0,2} &= e^{-0,17kt}, \\ \frac{(1-y(t)/3)^{0,2}}{(1-y(t)/2,5)^{1,7}\sqrt{1-y(t)/1,3}} &= e^{-0,17kt} \end{aligned} \quad (61)$$

Przypadek (ii) $A+2B \rightarrow P$

Jeżeli równanie kinetyczne ma postać $v = k[A][B]$ lub $v = k[A][B]^2$ to uzyskiwane równania różniczkowe nie różnią się w zasadzie od tego co było rozpatrywane dla $v = k[A][B][C]$. Mamy bowiem

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \quad \text{lub} \quad \frac{d[A]}{dt} = -k[A][B]^2,$$

skąd dla $y = [A]_0 - [A]$:

$$\frac{dy}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = k([A]_0 - y)([B]_0 - 2y),$$

gdzie uwzględniono stechiometrię reakcji $A + 2B \rightarrow P$, dlatego $[B] = [B]_0 - 2y$, gdyż na każdy mol zużytego A ubywają dwa mole B.

$$\begin{cases} \frac{dy}{dt} = k(a - y)(b - 2y), \\ y(0) = 0. \end{cases} \quad (62)$$

Podobne równanie było rozwiązywane w (24). Można się posłużyć tamtym rozwiązaniem: wystarczy tylko podstawić $k \rightarrow k/2$, $b \rightarrow b/2$. Tutaj jednak przeliczymy ten przykład bezpośrednio (zakładając, że stężenia początkowe są różne $a \neq b$):

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_{y(0)}^{y(t)} \frac{dy}{(a-y)(\frac{1}{2}b-y)} &= \int_0^t k dt \Rightarrow \frac{1}{2} \int_{y(0)}^{y(t)} \frac{1}{\frac{1}{2}b-a} \left[\frac{1}{a-y} - \frac{1}{\frac{1}{2}b-y} \right] dy = kt, \\ \frac{1}{b-2a} (-\ln(a-y) + \ln(\frac{1}{2}b-y)) \Big|_0^{y(t)} &= kt, \\ -\ln(a-y(t)) + \ln(\frac{1}{2}b-y(t)) + \ln a - \ln \frac{1}{2}b &= k(b-2a)t, \\ \ln \left[\frac{\frac{1}{2}b-y(t)}{a-y(t)} \frac{a}{\frac{1}{2}b} \right] &= k(b-2a)t \Rightarrow \frac{\frac{1}{2}b-y(t)}{a-y(t)} \frac{a}{\frac{1}{2}b} = e^{k(b-2a)t}, \end{aligned}$$

skąd można jawnie wyliczyć $y(t)$ oraz $[A]_t$:

$$\begin{aligned} y(t) &= ab \frac{1 - e^{(b-2a)kt}}{2a - be^{(b-2a)kt}} = [A]_0 [B]_0 \frac{1 - e^{([B]_0 - 2[A]_0)kt}}{2[A]_0 - [B]_0 e^{([B]_0 - 2[A]_0)kt}}, \\ [A]_t &= [A]_0 - y(t) = [A]_0 \frac{2[A]_0 - [B]_0}{2[A]_0 - [B]_0 e^{([B]_0 - 2[A]_0)kt}}. \end{aligned} \quad (63)$$

Jeżeli $[B]_0 < 2[A]_0$ (składnik A w nadmiarze), to $([B]_0 - 2[A]_0) < 0$, zatem

$$\lim_{t \rightarrow \infty} [A]_t = \lim_{t \rightarrow \infty} [A]_0 \frac{2[A]_0 - [B]_0}{2[A]_0 - [B]_0 e^{([B]_0 - 2[A]_0)kt}} = [A]_0 \frac{2[A]_0 - [B]_0}{2[A]_0 - 0} = [A]_0 - \frac{[B]_0}{2} > 0.$$

Wynik ten jest spodziewany, np. dla $[A]_0 = 3$, $[B]_0 = 4$ gdy reakcje dojdzie do końca, to zostanie $3 - 4/2 = 1$ moli (na jednostkę objętości) nieprzereagowanego składnika A, natomiast składnik B ulegnie całkowitemu wyczerpaniu

$$[B]_t = [B]_0 - 2y(t) = [B]_0 - 2[A]_0[B]_0 \frac{1 - e^{([B]_0 - 2[A]_0)kt}}{2[A]_0 - [B]_0 e^{([B]_0 - 2[A]_0)kt}} \rightarrow$$

$$[B]_0 - 2[A]_0[B]_0 \frac{1 - 0}{2[A]_0 - 0} = [B]_0 - [B]_0 = 0.$$

Przykład (rozkład ozonu).

W pewnych sytuacjach kinetyka rozpadu ozonu w stratosferze katalizowana obecnością atomowego chloru jest opisana równaniem

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -k_1 k_2 \frac{[X][O][O_3]}{k_1[O_3] + k_2[O]}, \quad (64)$$

gdzie X oznacza chlor atomowy i wszystkie produkty przejściowe (formy pośrednie), reakcji cząstkowych w których występuje chlor. Jeżeli przyjmiemy, że w początkowym etapie stężenia $[X]$ i $[O]$ są stałe, to można łatwo scałkować to równanie. Oznaczmy $\alpha = k_2[X][O]$, $\beta = (k_2 / k_1)[O]$, $y = [O_3]$ otrzymujemy następujący problem początkowy

$$\frac{dy}{dt} = -\frac{\alpha y}{y + \beta}, \quad y(0) = y_0. \quad (65)$$

Powyższe równanie będzie nas interesować dla $y_0 > 0$. Warto zauważyć, że gdy warunek początkowy $y_0 = 0$, to rozwiązaniem jest $y(t) \equiv 0$.

Rozwiązujemy standardowo

$$\frac{y + \beta}{y} dy = -\alpha dt \Rightarrow \int \left(1 + \frac{\beta}{y}\right) dy = -\int \alpha dt,$$

$$y + \beta \ln y = -\alpha t + C,$$

gdzie stała C wynika z warunku początkowego: $C = y_0 + \beta \ln y_0$. Zatem rozwiązanie $y(t)$ jest dane w formie uwikłanej

$$y(t) + \beta \ln y(t) = -\alpha t + y_0 + \beta \ln y_0, \quad (66)$$

$$y(t) - y_0 + \beta \ln(y(t) / y_0) = -\alpha t.$$

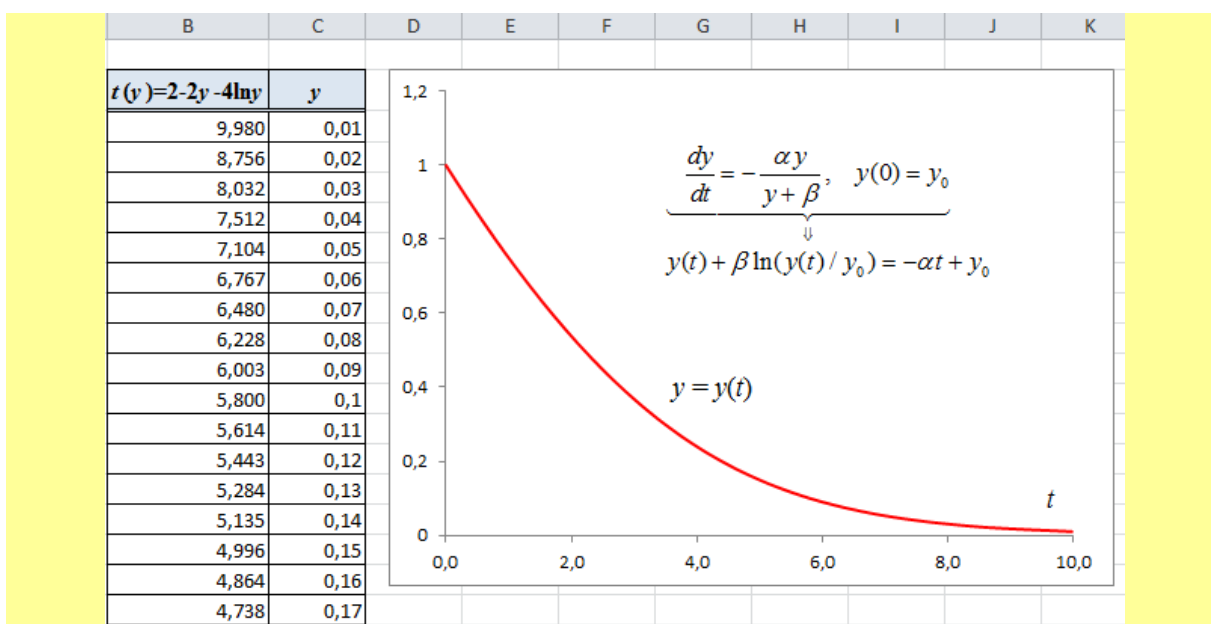
Równania powyższego nie rozwiążemy przy pomocy zwykłych wzorów, ale nie ma problemu z uzyskaniem rozwiązania numerycznego. C więc w tym przypadku można zastosować pewien prosty trik. Dla ustalenia uwagi przyjmujemy, że $\alpha = 0,5$, $\beta = 2$, $y_0 = 1$. Mamy wtedy

$$y(t) - 1 + 2 \ln(y(t)) = -0,5t,$$

czyli

$$t = 2 - 2y - 4 \ln y. \quad (67)$$

Oznacza to, że mamy „wzór” na funkcję odwrotną, $t = t(y)$, której wykres jest łatwo otrzymać. Bierzemy punkty $y = 0,01, 0,02, \dots, 1$ i odpowiadające im wartości $t(y)$ wyliczamy ze wzoru (67), np. w arkuszu kalkulacyjnym, a następnie tworzymy wykres w oparciu o te dwie kolumny (szczegóły na Rys. 4).

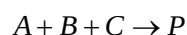


Rys. 4. Rozwiązanie równania (64) (przekształconego do postaci (65)) dla przykładowych danych $\alpha=0,5$, $\beta=2$, $y_0=1$. Wykres jest otrzymany z uwikłanej postaci rozwiązania (67) w ten sposób, że tak naprawdę w tabeli danych, która jest obok (pokazana tylko częściowo) wpisane zostały wartości w kolumnie "y" od 0,01 do 1 z krokiem 0,01, natomiast w kolumnie "t(y)" czasy są wyliczone wzorem (67). Następnie wykres jest utworzony z obu kolumn, gdzie kolumny "t(y)" jest traktowane jako zmienna niezależna (oś pozioma).

Zadania

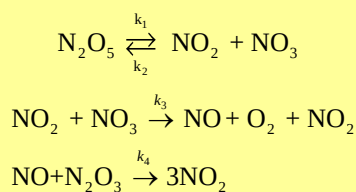
Zad. 1) Dla reakcji $2\text{NO}(g) + 2\text{H}_2(g) \rightarrow \text{N}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$ w temp. $1200 \div 1300^\circ\text{C}$ wyznaczono doświadczalnie równanie kinetyczne $v = k[\text{H}_2][\text{NO}]^2$ (w niektórych opracowaniach podawane jest równanie $v = k[\text{H}_2][\text{NO}]^3$). Jak zmienia się stężenie tlenu azotu w zależności od początkowego stężenia $[\text{H}_2]_0$, $[\text{NO}]_0$? Ułóż odpowiednie równanie różniczkowe zwyczajne i postaraj się je rozwiązać. Dla wygody przyjmujemy, że na początku reakcji nie ma produktów, tzn. $[\text{N}_2]_0 = [\text{H}_2\text{O}]_0 = 0$.

Zad. 2) Reakcja, w której biorą udział trzy substraty



zachodzi z szybkością $v = k[A][B][C]$. Stężenia początkowe są równe i wynoszą $[A]_0 = [B]_0 = [C]_0 = a$. Po jakim czasie stężenie substratów spadnie o połowę? Podać wartość liczbową tego czasu, gdy $k = 0,017$ oraz $a = 2,5$. Jakie jednostki powinny mieć te parametry, gdy stężenie mierzymy w mol / dm^3 ?

Zad. 1) Zakładając, że mechanizm reakcji $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ jest następujący



należy napisać równania kinetyczne opisujące ewolucję czasową stężenia tlenku NO_3 oraz tlenu O_2 zgodnie z kinetyką formalną reakcji.

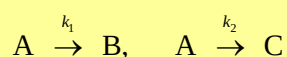
Zad. 2) Załóżmy, że dla odwracalnej reakcji chemicznej $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ równania kinetyczne mają postać

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B], \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]. \end{cases}$$

Rozwiązać podany układ równań różniczkowych liniowych (o stałych współczynnikach) zakładając, że stężenia początkowe są równe $[A]_0$ oraz $[B]_0$.

Wsk. Wykorzystać fakt, że suma stężeń jest stała tzn. $[A] + [B] = [A]_0 + [B]_0$. Wynika to z prawa zachowania masy oraz z postaci równania reakcji.

Zad. 4) Rozważamy najprostszy przypadek reakcji równoległych



których kinetyka jest pierwszego rzędu. Równania kinetyczne dla poszczególnych składników są zatem następujące

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] - k_2[A], \quad \frac{d[B]}{dt} = k_1[A], \quad \frac{d[C]}{dt} = k_2[A].$$

(i) Pokazać, że niezmiennikiem tego układu jest wyrażenie $[A] + [B] + [C]$.

(ii) Rozwiązać układ z warunkami początkowymi

$$[A]_{t=0} = [A]_0, \quad [B]_{t=0} = [B]_0, \quad [C]_{t=0} = [C]_0.$$

(iii) Naszkicować, używając np. programu Ms Excel, rozwiązania na przedziale $0 \leq t \leq 3$, dla następujących danych liczbowych:

$k_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$[A]_0 \text{ (mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{)}$	$[B]_0 \text{ (mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{)}$	$[C]_0 \text{ (mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{)}$
1,1	1,9	0,3	0	0

Zad. 5) Ogólny mechanizm reakcji LCH (Lindemann–Christiansen–Hinshelwood) w pewnych sytuacjach może prowadzić do następującego równania różniczkowego zwyczajnego

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1} [A] + k_2},$$

zadaną wartością początkową stężenia reagenta A.

(i) Podać ogólne rozwiązanie w formie uwikłanej tego równania przyjmując warunek początkowy $[A]_{t=0} = a > 0$.

(ii) Utworzyć wykres rozwiązania w arkuszu kalkulacyjnym (wg wzorca z **Rys. 4**) dla przykładowych danych: $k_1 = 0,1$, $k_2 = 1,5$, $k_{-1} = 0,05$, $[A]_0 = 1$.