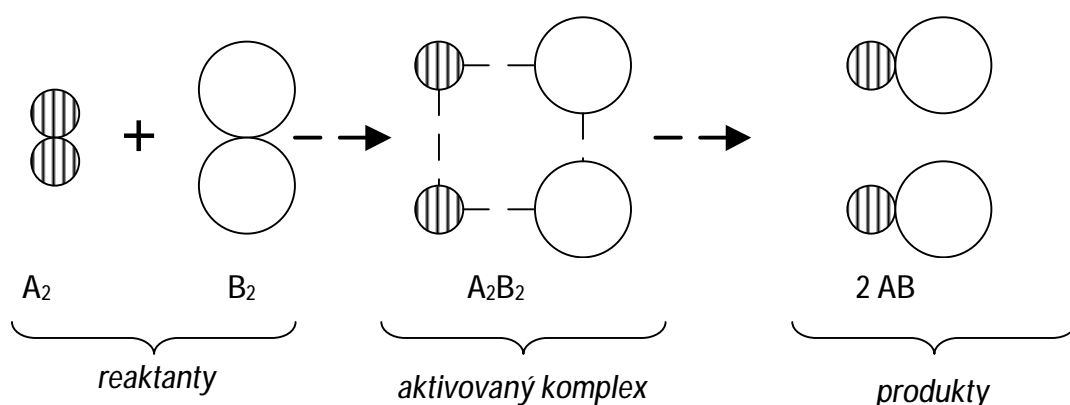


- skúma, akým spôsobom sa reaktanty menia na produkty (reakčný mechanizmus), ako rýchlo dochádza k týmto zmenám a akými faktormi možno ovplyvniť rýchlosť chemických reakcií

## Zrážková teória priebehu chemických reakcií

1. častice sa musia zraziť
2. častice musia mať dostatočnú energiu - minimálna energia, ktorú musia častice mať sa nazýva aktivačná energia. Iba tie zrážky sú efektívne, pri ktorých majú častice aktivačnú energiu alebo energiu väčšiu ako je aktivačná energia.
3. častice musia byť vhodne orientované. Vhodná orientácia molekúl je veľmi dôležitá najmä pri zložitejších molekulách, ktoré obsahujú atómy rôznej reaktívnosti.

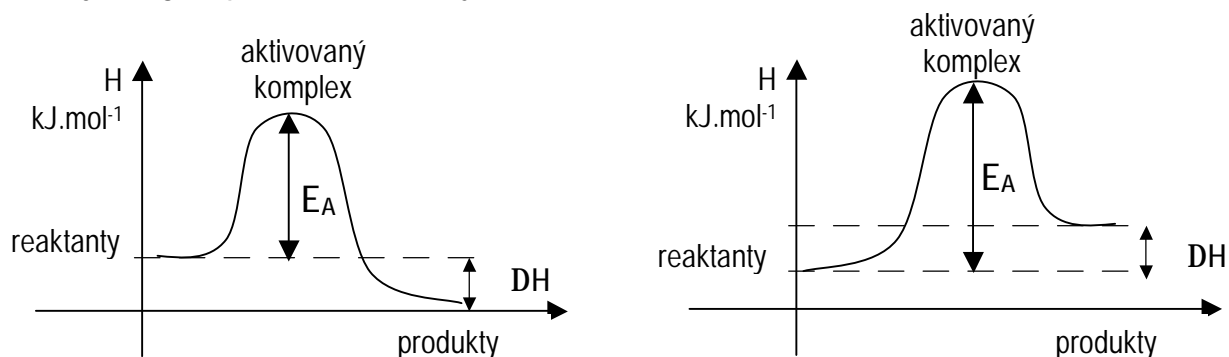
## Teória aktivovaného komplexu



## *Ako prebieha chemická reakcia?*

1. zrážka častíc s aktivačnou energiou a energiou vyššou ako je aktivačná energia,
  2. vznik aktivovaného komplexu. Na vrchole energetickej bariéry existuje zoskupenie všetkých atómov reagujúcich molekúl.
  3. rozpad aktivovaného komplexu na produkty alebo späť na reaktanty.
- minimálna energia, ktorú musia mať častice, aby po ich zrážke došlo ku chemickej reakcii, sa nazýva **aktivačná energia  $E_A$** . Je daná rozdielom energia aktivovaného komplexu a energie reaktantov,

## Zmeny energie v priebehu chemickej reakcie



Homogénne reakcie prebiehajú v jednej fáze: a to v plynnej alebo kvapalnej. Príkladom sú vzájomné reakcie plynov, alebo reakcie iónov a molekúl v roztokoch (napríklad neutralizácia). Rýchlosť reakcií určujú predovšetkým zrážky molekúl alebo iónov v danom prostredí. Reagujúce častice (molekuly, ióny) majú analytické rozmery a sú vzájomne dobre rozptýlené. Rýchlosť reakcií môže byť preto veľká.

Heterogénne reakcie sú reakcie, kde reagujúce látky sú v rozličných fázach a reakcia prebieha na ich styku (povrchu). Príkladom sú reakcie na styku:

- plyn – kvapalina (napr. rozpúšťanie plynov v kvapalinách alebo v kvapôčkach hmly);
- plyn – tuhá látka (napr. horenie tuhých palív, karbonatizácia vápna, hrdzavenie železa);
- kvapalina – tuhá látka (napr. rozpúšťanie vápenca a železa v roztokoch kyselín, korózia betónu v agresívnych vodách),
- tuhá látka – tuhá látka (výpal keramiky), atď.

### Rýchlosť chemických reakcií

Okamžitá rýchlosť chemickej reakcie je definovaná ako *zmena koncentrácie látok za časovú jednotku*. Môžeme ju určiť z úbytku koncentrácie východiskových látok, alebo prírastku koncentrácie reakčných produktov reakčnom prostredí v meranom intervale.

#### **M** uvažujme reakciu: $A + B \rightarrow AB$

Ako sa mení koncentrácia reaktantov?

Ako sa mení koncentrácia produktov?

Ako možno určiť rýchlosť priebehu chemickej reakcie?

$$v = \frac{\text{zmena koncentrácie } AB}{\text{časový interval}}$$

pre zmenu koncentrácie produktov platí:

$$v = \frac{\Delta c(AB)}{\Delta t} \quad \left[ \frac{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{\text{s}} \right]$$

pre zmenu koncentrácie reaktantov platí:

$$v = -\frac{\Delta c(AB)}{\Delta t} \quad \left[ \frac{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{\text{s}} \right]$$

#### Príklad 1:

Vypočítajte rýchlosť chemickej reakcie ak viete, že koncentrácia produktu sa zmenila z  $0,7 \text{ mol/dm}^3$  na  $2 \text{ mol/dm}^3$  za 30 s.

*Riešenie:*

$$\Delta c = 2 \text{ mol/dm}^3 - 0,7 \text{ mol/dm}^3 = 1,3 \text{ mol/dm}^3$$

$$\Delta t = 30 \text{ s}$$

$$v = \frac{1,3 \text{ mol} / \text{dm}^3}{30 \text{ s}} = 0,043 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

### Príklad 2:

Rýchlosť chemickej reakcie je  $0,5 \text{ mol/dm}^3 \cdot \text{s}$ . Aká je koncentrácia produktov za 20 s, ak koncentrácia reaktantov na začiatku reakcie bola  $0,2 \text{ mol/dm}^3$ .

*Riešenie:*

$$c_r = 0,2 \text{ mol/dm}^3$$

$$v = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\Delta t = 20 \text{ s}$$

$$v = \frac{c(P) - c(R)}{\Delta t} \Rightarrow c(P) = v \cdot \Delta t + c(R) = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 20 \text{ s} + 0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 10,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Rýchlosť chemických reakcií je za bežných podmienok veľmi rozdielna. Niektoré sa uskutočňujú veľmi pomaly, iné veľmi rýchlo. Napríklad čerstvo vytvorený povrch sodíka, ktorý je vystavený vzduchu a vlhkosti skoro ihneď stráca lesk (Na ľahko odovzdáva elektróny, ľahko sa oxiduje). Železo podobne reaguje so vzduchom (kyslíkom) a vlhkosťou a tvorí hrdzu, ale pri rovnakých podmienkach je reakcia pomalšia (Fe stráca elektróny ťažšie ako Na). Vzácné plyny a dusík sú pri bežných podmienkach nereaktívne, halogény a chlorovodík sú veľmi reaktívne. Tuhnutie a tvrdnutie betónu závisí, okrem iného, od chemického a mineralogického zloženia cementu

Rýchlosť chemických reakcií závisí od počtu efektívnych zrážok častíc v určitom objeme za jednotku času. Čím má v určitom objeme viac častíc aktivačnú energiu, tým viac ich môže za určitý čas zreagovať. Čím je za danej teploty aktivačná energia reakcie menšia, tým je jej rýchlosť väčšia.

Reakcie, ktoré za bežných podmienok prebiehajú rýchlo, majú nízku aktivačnú energiu. Takúto energiu má v reakčnom systéme veľký počet častíc (napr. neutralizačný systém a mnohé zrážacie reakcie majú malú aktivačnú energiu).

### Faktory ovplyvňujúce rýchlosť chemických reakcií:

- *Koncentrácia reagujúcich látok*

Závislosť reakčnej rýchlosti od koncentrácie vyjadruje zákon účinku hmotností (aj Guldbergov-Waagov zákon). Rýchlosť chemickej reakcie je pri stálej teplote (v každom okamihu) úmerná súčinu koncentrácií reagujúcich látok. Rýchlosť chemickej reakcie preto vzrastá s koncentráciou reagujúcich látok. Príčinou zvýšenej rýchlosti chemickej reakcie je v tomto prípade vyššia pravdepodobnosť stretnutia častíc ktoré spolu chemicky reagujú. V uzatvorených sústavách v priebehu reakcie koncentrácia východiskových látok klesá. Dôsledkom toho postupne klesá aj rýchlosť chemickej reakcie.

Guldbergov-Waagov zákon pre rýchlosť chemickej reakcie  $A + B \rightarrow C$  vyjadruje vzťah:  $v = k \cdot c_A \cdot c_B$

kde  $v$  je okamžitá rýchlosť chemickej reakcie,  $k$  je rýchlostná konštanta uvedenej reakcie (konštanta úmernosti),  $c_A$  a  $c_B$  sú látkové (molárne) koncentrácie východiskových látok.

G.-Waagov zákon platí najmä pre homogénne reakcie v plynach alebo v roztokoch. Vzrast koncentrácie reakčných zložiek však zvyšuje aj rýchlosť heterogénnych reakcií. Napr. rýchlosť rozpúšťania vápenca v HCl vzrastá s koncentráciou roztoku kyseliny.

- *Teplota*

Rýchlosť chemických reakcií s teplotou obvykle rýchlo vzrastá. Pri zvýšení teploty o 10 °C vzrastie rýchlosť reakcie obvykle asi 2 - 4 krát (van't Hoffovo empirické pravidlo). Napr. reakcia vodíka s kyslíkom za vzniku vody prebieha pri 20 °C nemerateľnou rýchlosťou, pri 400 °C zreaguje väčšina molekúl v uzatvorenej nádobe za 80 dní, pri 500 °C za dve hodiny a pri 600 °C prebieha za výbuchu. Teplotou je ovplyvnený napr. priebeh kazenia potravín, rozkladu kovov kyselinami alebo tvrdnutia betónu (reakcie cementu s vodou; v zime pri nízkych teplotách je rýchlosť tvrdnutia betónu pomalšia ako v lete).

- *Povrch reaktantov*

*Homogénne reakcie:* V kvapalinách a plynach sa reagujúce častice (reaktanty) stretávajú na molekulovej úrovni. To umožňuje, že reaktanty (molekuly, ióny) sa môžu ľahko stretnúť.

*Heterogénne reakcie:* Rýchlosť reakcií vzrastá s jemnosťou (povrchom) rozptýlených častíc. V prípade tuhých látok reakcie prebiehajú na ich povrchu alebo v reakčnej zóne pod povrchom reakčných produktov. Čím je pevná fáza jemnejšia, s menšími zrnami, tým má väčší povrch a reakcia môže prebiehať na väčšej ploche. Pri fluidnom spaľovaní uhlia sa spaľuje uholný prach, ktorý je nadnášaný vháňaným vzduchom (fluidné spaľovanie). Rozptýlenie jemných častíc prachu, napr. uhlia, múky vo vzduchu môže viesť k výbuchu. Ak reakcie prebiehajú v póroch tuhej látky, potom rýchlosť reakcie vzrastá s pórovitosťou. Napr. pri hasení vápna, ktoré je málo pórovité, je reakcia pomalšia, ako v prípade pórovitého vápna. Na pohlcovanie plynov sa používajú absorpčné látky s veľkým špecifickým povrchom.

- *Prítomnosť katalyzátorov*

Katalyzátory sú látky, ktoré ovplyvňujú rýchlosť chemických reakcií. Na reakcií sa zúčastňujú, ale po skončení reakcie ostávajú v pôvodnej podobe chemicky nezmenené. Katalyzátory znižujú aktivačnú energiu reakcií ( $E^*$ ). Môžu napr. znížiť teplotu, pri ktorej prebieha požadovaná chemická reakcia. V živých organizmoch katalyticky pôsobia enzýmy, vitamíny a hormóny (spaľovanie tukov a cukrov pri nízkej teplote). Katalyzátory môžu byť jemne rozptýlené v reakčnom prostredí (homogénna katalýza). Technicky dôležitá je heterogénna katalýza, kde na upravenej tuhej látke s veľkým povrchom dochádza k reakcii reagujúcich zložiek. Napr. syntéza amoniaku z vodíka a dusíka pri 400 - 500 °C pri použití železa ako katalyzátora. Korózia kovov môže byť urýchlená v prítomnosti niektorých katalyticky pôsobiacich látok. V praxi sa naopak používajú látky, ktoré koróziu kovov spomaľujú (inhibítory). Inhibítory chemické reakcie spomaľujú alebo ich zamedzujú. Môžu sa pridávať do aj roztokov, kvapalných médií v potrubíach.