

Chemická kinetika

Co je chemická reakce

- děj, při kterém z výchozích látek (reaktantů) vznikají jiné chemické látky (produkty)
- při chemické reakci zanikají původní vazby (v molekulách výchozích látek) a vznikají vazby nové (v molekulách produktů)
- počet a druh atomů chemických látek se nemění
- dochází k přeměně látek na úrovni vzniku nebo štěpení vazeb

Sledování chemických reakcí

- z **energetického hlediska** a možnost realizace a průběhu dějů (tj. kolik energie vznikne nebo kolik je potřeba a jestli to vůbec bude probíhat) – **termodynamika**
- z **dynamického hlediska** (jak rychle se to děje a jak lze tuto rychlosť ovlivnit) – **chemická kinetika**

Základní třídění chemických reakcí

1. Podle počtu fází v reakční směsi
2. Podle typu štěpení vazeb
3. Podle typu reagujících vazeb
4. Podle typu přenášených částic
5. Podle vnějších změn – dle mechanismu
6. Podle počtu reakcí

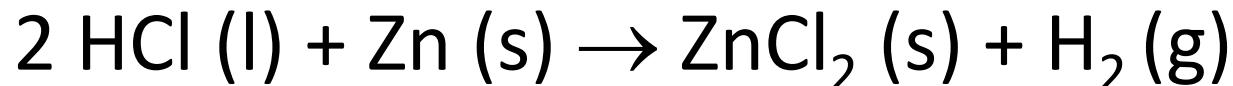
1. podle počtu fází v reakční směsi

a) **homogenní reakce** - reakce v jedné fázi (plynné, kapalné)



b) **heterogenní reakce** - reakce na styku dvou fází (většinou kapalné a pevné

nebo plynné a pevné)



2. podle typu štěpení vazeb

a) **homolytické štěpení** - kovalentní vazba se štěpí symetricky, každá částice si ponechává jeden elektron, vznikají radikály s nepárovými elektrony



b) **heterolytické štěpení** - nesymetrické štěpení polární kovalentní vazby tak, že si jedna z částic ponechá vazebný elektronový pár (zpravidla atom s vyšší elektronegativitou), vznikají ionty

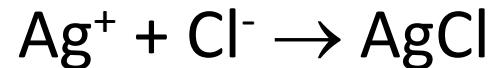


3. podle reagujících částic

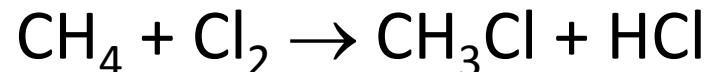
a) **molekulové** reakce (účastní se molekuly)



b) **iontové** reakce (účastní se ionty)



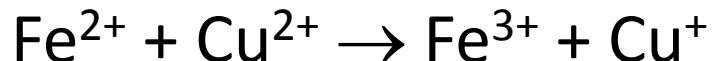
c) **radikálové** reakce (účastní se radikály)



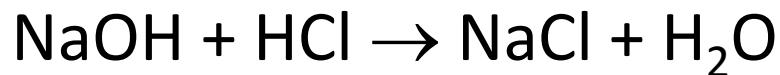
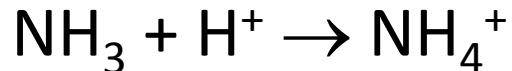
d) v označení lze použít i **kombinace** – ion-radikálové reakce

4. podle typu přenášených částic

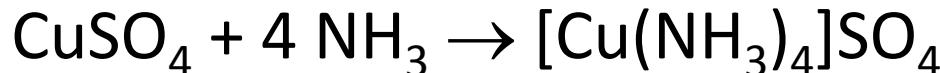
a) přenos elektronu - **oxidačně redukční reakce** (redox reakce)



b) přenos protonu - **protolytické** (acidobazické) reakce v roztocích

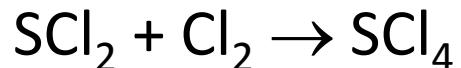


c) přenos atomů nebo skupin atomů - **koordinační** (komplexotvorné) reakce



5. podle mechanismu

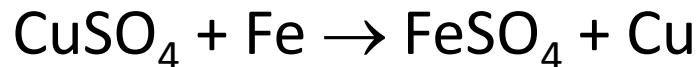
a) slučování látek - reakce **skladné (adiční)**



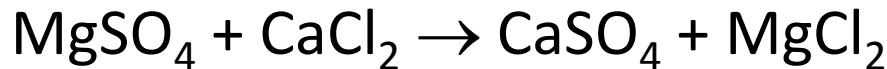
b) rozklad látek - reakce **rozkladné (eliminační)**



c) záměna atomů nebo skupin atomů - reakce **substituční**



d) vzájemná výměna částí látek - reakce **konverzní (podvojná záměna)** – dvě složitější částice si vymění některé své části



6. podle počtu reakcí

a) reakce izolované

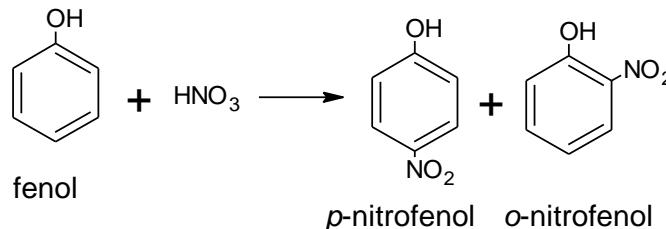
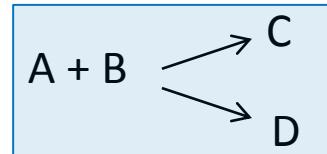


b) reakce simultánní (současně probíhá více reakcí)

zvratné



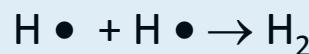
bočné



následné (konsekutivní)



řetězové (speciální případ radikálových reakcí) – typ následných reakcí



(terminace)

Fotochemické reakce

spuštění – absorpcie elektromagnetického záření

průběh: 1) **primární děj** - disociace vazby *UV* nebo *Vis* zářením

($E_{hv} \approx$ energie chemické vazby)

- fotoaktivace molekuly ($E_{hv} < E_{fotodisociace}$)

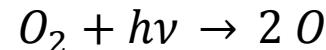
- kvantitativní tj. 1 foton na 1 molekulu

2) **sekundární děj** – počet přeměněných molekul může být jiný, než počet absorbovaných fotonů

$$\text{kvantový výtěžek} = \frac{\text{počet chemicky přeměněných molekul}}{\text{počet absorbovaných fotonů}}$$

Příklad: Tvorba ozónu

primární děj: fotodisociace kyslíku



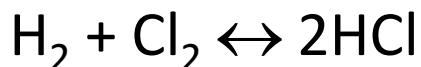
sekundární děj:



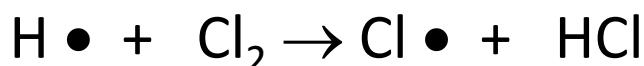
kvantový výtěžek = 2

Úvod k reakčním mechanismům

Formální zápis reakce:



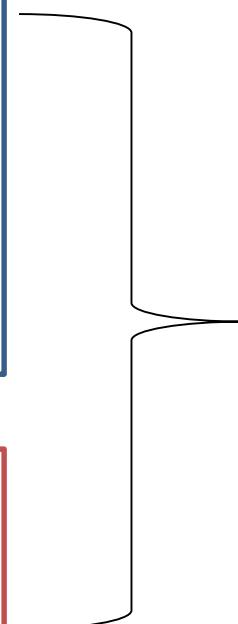
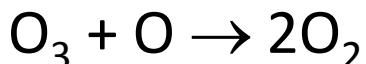
Skutečný průběh:



Formální zápis reakce:



Skutečný průběh:



Reakce často neprobíhá tak, jak ji zapisujeme, ale v řadě dílčích, jednodušších **(elementárních)** reakcích.

Typy reakcí z hlediska kinetiky

Jednoduché (elementární) reakce

- k popisu chemické přeměny stačí 1 rovnice
- mají jednoduchý mechanismus – jedna interakce molekul, atomů, částic (tj. 1 srážka molekul, interakce s fotonem)

Složité (složené) reakce

- mají složitý mechanismus
- vznikají meziprodukty a vedlejší produkty

Elementární reakce

Molekularita – nejmenší počet částic výchozích látek, jejichž současná interakce vede k chemické přeměně.

- **Monomolekulární** reakce někdy nazýváme spontánní.
- **Bimolekulární** reakce jsou řízené srážkami dvou molekul.
- Reakce **trimolekulární** jsou velmi vzácné pro malou pravděpodobnost srážky tří objektů (10^6 krát je nižší pravděpodobnost srážky 3 částic oproti 2). Často zdánlivě jedna trimolekulární reakce jsou ve skutečnosti dvě bimolekulární probíhající v těsném sledu za sebou.

Reakční mechanismus

- popis souhrnu jednoduchých reakcí, které vedou k výslednému produktu, tedy popisuje jednotlivé kroky reakce. V našem případě např.:



Co tedy studuje chemická kinetika?

- Studuje **rychlosti** těch chemických reakcí, které jsou z energetického hlediska uskutečnitelné, a zabývá se faktory, které tuto rychlosť ovlivňují.

- Dalším cílem (souvisejícím s cílem předchozím) je **objasnění reakčních mechanismů**.

Rychlosť – zcela obecně

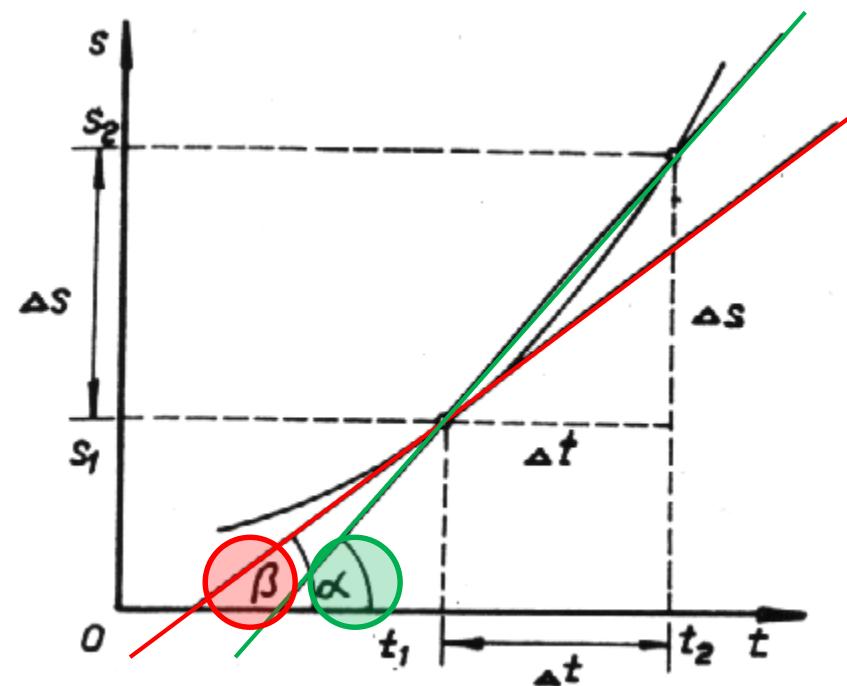
- rychlosť zcela obecně – změna studované veličiny (dráha, úhel) za čas

průměrná rychlosť – změna dráhy za čas

$$v = \frac{\Delta s}{\Delta t} = \frac{s_2 - s_1}{t_2 - t_1} = \operatorname{tg}(\alpha)$$

okamžitá rychlosť

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta s}{\Delta t} = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \frac{s_2 - s_1}{t_2 - t_1} = \frac{ds}{dt} = \operatorname{tg}(\beta)$$



Reakční rychlosť

= rychlosť chemické reakcie

- úbytek látkového množství výchozích látiek za jednotku času
- prírastek látkového množství produktů za jednotku času
- tj. studovaná veličina, jejíž časovou změnu sledujeme je látkové množství n (nebo koncentrace, viz dále)



Reakční rychlosť



Průměrná rychlosť

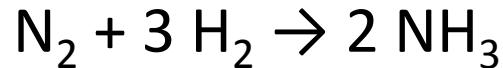
$$\bar{v} = -\frac{\Delta n_A}{\Delta t} = -\frac{\Delta n_B}{\Delta t} = \frac{\Delta n_C}{\Delta t} = \frac{\Delta n_D}{\Delta t}$$

úbytek znaménko **-** vs. přírůstek znaménko **+**

Okamžitá rychlosť:

$$v = -\frac{dn_A}{dt} - \frac{dn_B}{dt} = \frac{dn_C}{dt} = \frac{dn_D}{dt}$$

Reakční rychlosť - příklad



- za jednotku času zreaguje 1 mol dusíku, 3 moly vodíku a vzniknou 2 moly amoniaku

$$v = -\frac{dn_{N_2}}{dt} \neq -\frac{dn_{H_2}}{dt} \neq +\frac{dn_{NH_3}}{dt}$$

- při takto definované reakční rychlosti by se rychlosť reakce vyjádřená pomocí změny látkového množství dusíku, vodíku nebo amoniaku lišila

$$v(NH_3) = 2v(N_2) \text{ a dokonce } v(H_2) = 3v(N_2)$$

Reakční rychlost - doplnění

- nutno uvažovat **stechiometrické koeficienty !!!**

$$\nu = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$$



$$\nu = -\frac{1}{1} \frac{dn_{N_2}}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dn_{H_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn_{NH_3}}{dt}$$

Reakční rychlosť - finále

tedy obecně pre reakci $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$

$$v = -\frac{1}{v_A} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{v_B} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{v_C} \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{v_D} \frac{dn_D}{dt}$$

okamžitá reakčná rýchlosť – časový úbytek látkového množstva reaktantu nebo prírustek látkového množstva produktu delený príslušným stechiometrickým koeficientom

Reakční rychlosť – n vs. koncentrace

- je-li objem konstantný, nemění se, lze látkové množství nahradit molárními koncentracemi

$$c_M(A) = \frac{n_A}{V}$$

- je-li $V = \text{konst.}$ v průběhu reakce, je $\Delta n = \Delta c_M(A)$
- v reakční kinetice často molární koncentrace označujeme **[A]** **okamžitá molární koncentrace látky A**

$$\nu = -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{\nu_C} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{1}{\nu_D} \frac{d[D]}{dt}$$

Kinetická rovnice

= vztah, který udává závislost reakční rychlosti na teplotě a na koncentracích jednotlivých látek (v některých případech i produktů)

$$v = k(T) \cdot f(c_A, c_B, \dots)$$

- konstantě úměrnosti ***k*** se říká **rychlostní konstanta** a je závislá na teplotě

Kinetická rovnice – dílčí reakční řády

obecně napsanou reakci

- $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta$$

- exponenty α a β jsou tzv. **dílčí reakční řády** k danému reaktantu:
 - α je dílčí řád reakce vzhledem k reaktantu **A**
 - β je dílčí řád reakce vzhledem k reaktantu **B**
- obecně **nelze** tyto dílčí reakční řády **ztotožňovat** se **stechiometrickými koeficienty!!!**
- **nelze** je ani **ztotožňovat** s molekularitou

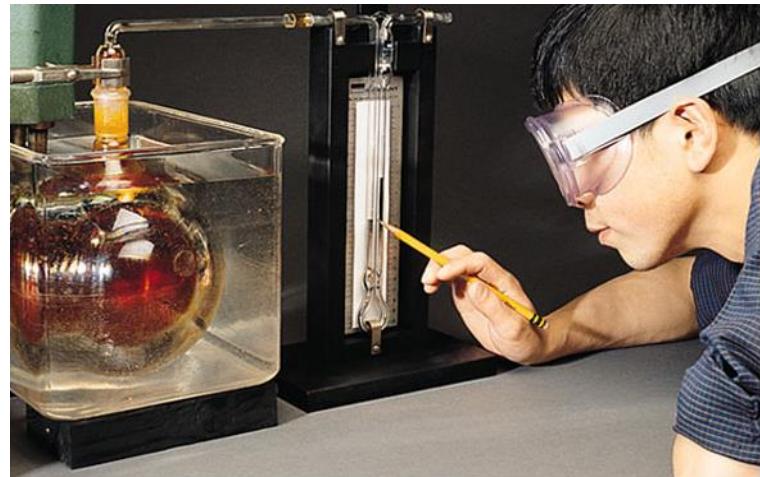
Určení dílčích reakčních řádů

Jak?

- Experimentálně!

Jak?

- změnou tlaku: $2 \text{ N}_2\text{O}_5 (\text{g}) \rightarrow 4 \text{ NO}_2 (\text{g}) + \text{ O}_2 (\text{g})$
- změnou vodivosti, koncentrace....
- metodou počátečních rychlostí: koncentrace všech výchozích látek ponecháme konstantní, měníme jen koncentraci jediné látky a v krátkém časovém intervalu sledujeme rychlosť reakce



Celkový reakční řád

- $aA + bB + cC \rightarrow \text{produkty}$

dílčí řády vůči A, B, C – určený experimentálně

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma$$

rychlostní konstanta

$$v_i = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$$

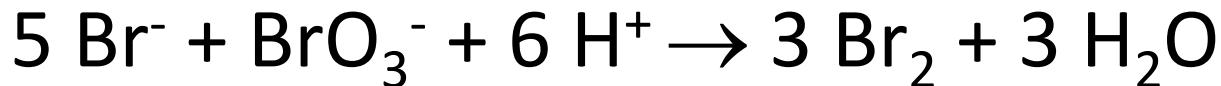
reakční rychlosť

celkový řád reakce $r = \alpha + \beta + \gamma$

FORMÁLNÍ KINETIKA – zabývá se řešením kinetických rovnic s cílem popsat časové změny koncentrací reagujících látek

Pozor – dílčí reakční řády a celkový řád nemusí být celočíselné!

Příklad – reakční řád



$$v = k[\text{Br}^-][\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]$$

reakce je **1. řádu** vůči všem 3 výchozím látkám
(dílčí reakční řády), **celkový řád je 3**

Formální kinetika - izolované reakce

- podle řádu je můžeme rozdělit na:
 - reakce: 0. řádu
 - 1. řádu
 - 2. řádu
 - atd. až
 - n–tého řádu

Reakce 1. řádu

rozklad látky A

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

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t k.dt$$

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -kt$$

$A \rightarrow \text{produkty}$ (např. radioaktivní rozpady)

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1$$

1. řad r=1



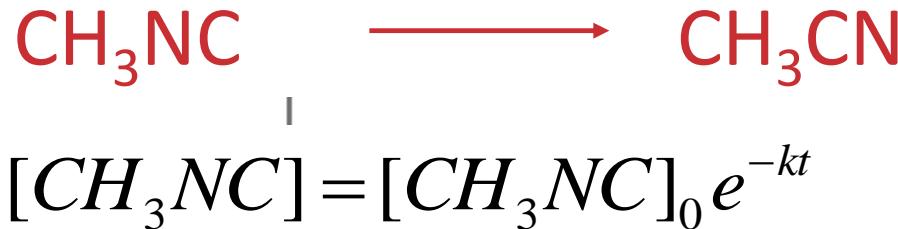
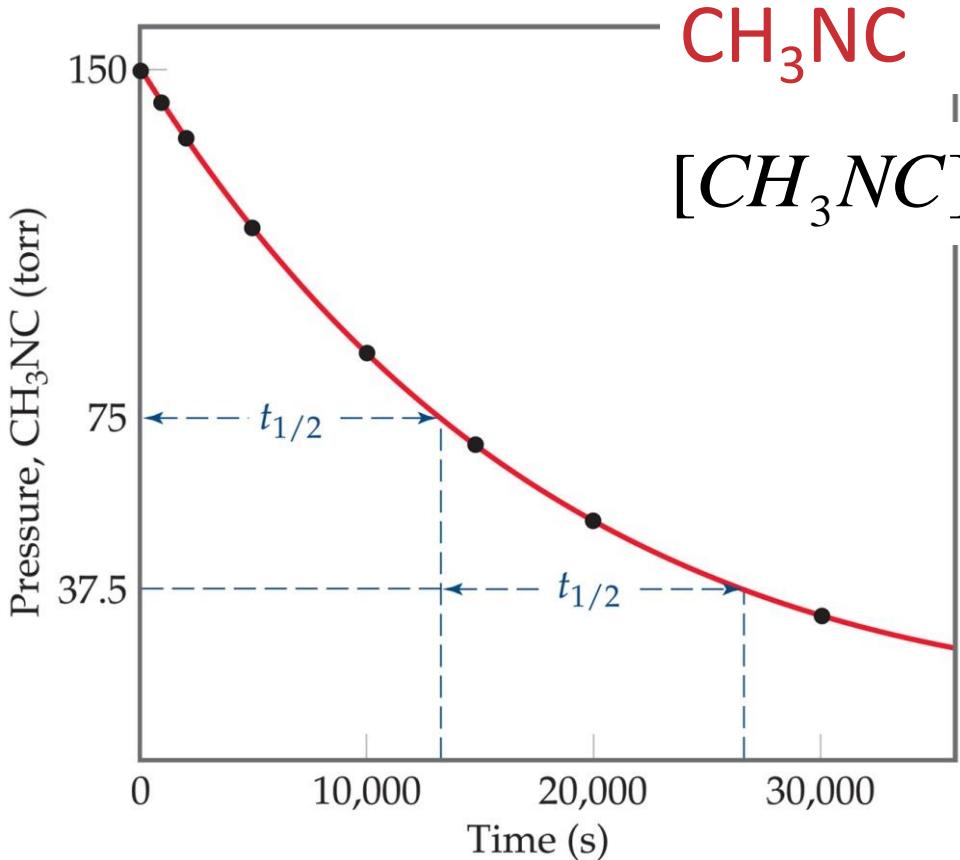
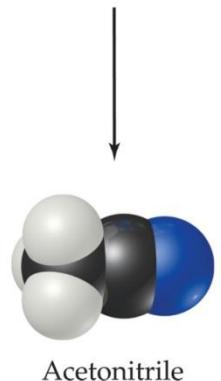
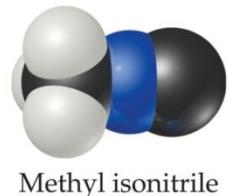
Rychlosť závisí na okamžité koncentraci reaktantu A, s časem klesá.

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Závislost koncentrace výchozí látky na čase je vystižena přirozeným logaritmem.

Reakce 1. řádu - poločas



poločas reakce - doba, za níž poklesne koncentrace dané látky na polovinu
vztah pro výpočet lze odvodit tak, že dosadíme do rovnice:

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

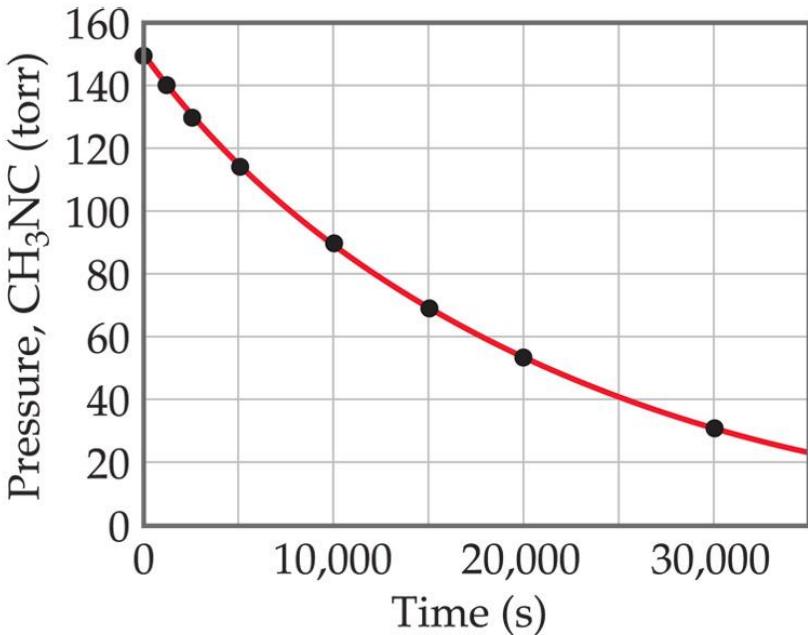
za $[A]$ hodnotu $[A]_0/2$

a dostaneme

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

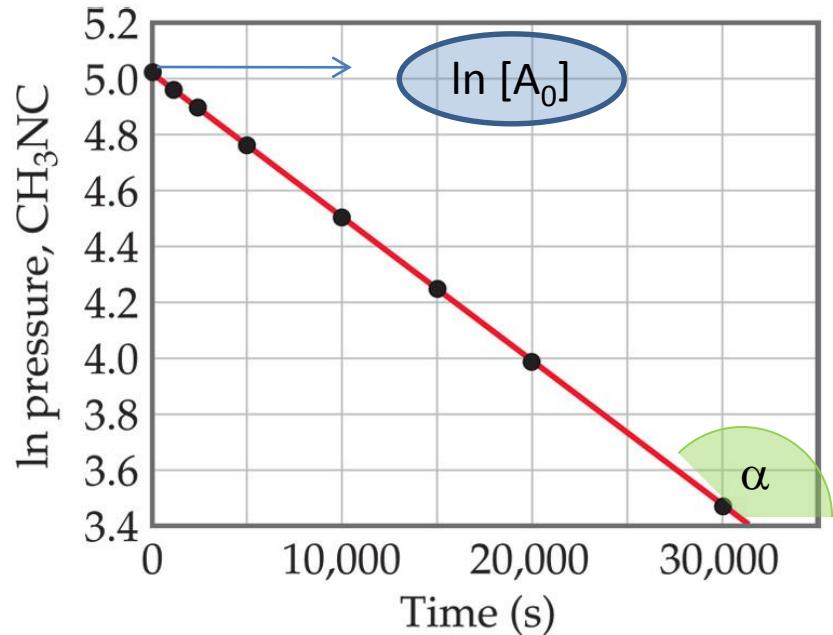
poločas reakce 1.řádu nezávisí na koncentraci látky

Reakce 1. řádu – linearizace



$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

Jestliže je závislost koncentrace na čase nelineární, ale závislost \ln (koncentrace) na čase lineární, jde o reakci 1. řádu.

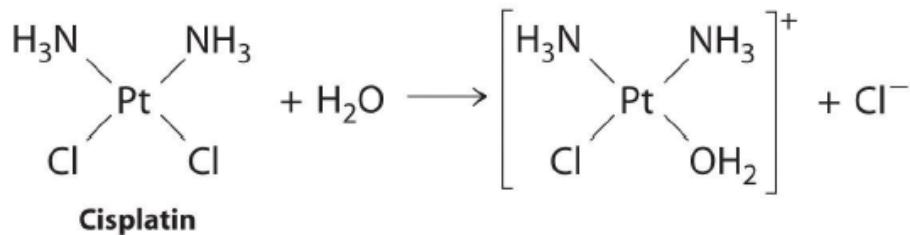


$$\text{úsek} = \ln [A]_0$$

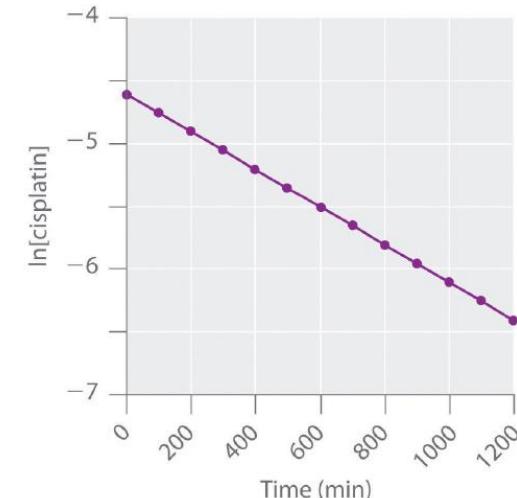
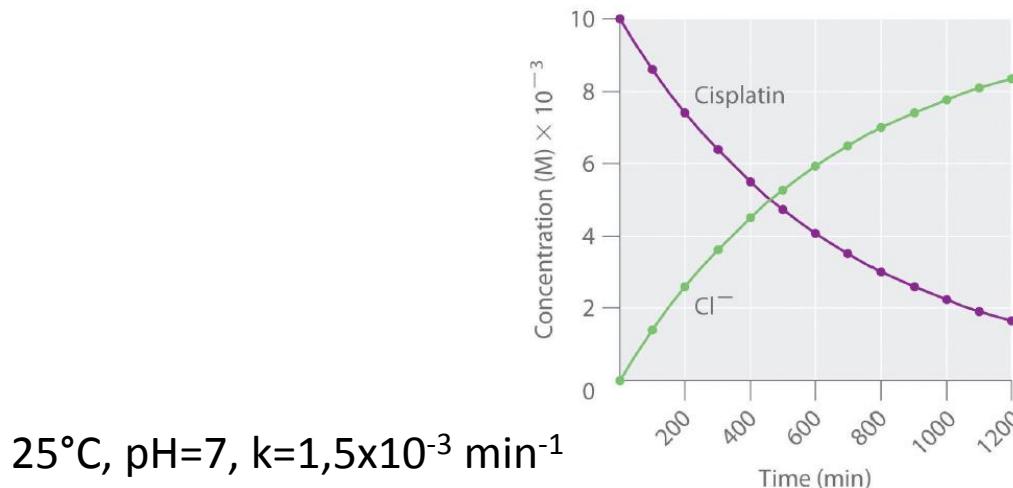
$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

$$\text{směrnice} = \text{tg } \alpha = -k$$

Reakce 1. řádu – příklad z biologie



- cisplatina je první „anorganické“ protinádorové léčivo – je schopna dosáhnou úplné remise u relativně vzácných, ale smrtelných nádorů reprodukčních orgánů u mladých lidí
- hydrolyza cisplatiny je důležitá – léčivem se stává až tehdy, je-li alespoň jeden Cl nahrazen H_2O . Poté reaguje s DNA a zabraňuje dělení buněk a růstu nádorů



Reakce 2. řádu

- $A + B \rightarrow$ produkty
po dosazení do kinetické rovnice dostaneme:

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

jsou-li počáteční koncentrace obou látek stejné,
nebo uvažujeme-li reakci $2A \rightarrow$ produkty
dostaneme:

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

(v obou případech je celkový řád r = 2)

Reakce 2. řádu – kinetická rovnice

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = k \int_0^t dt$$

$$-\left[\frac{[A]^{-1}}{-1} \right]_{[A]_0}^{[A]} = kt$$

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + konst.$$

konkrétně pro x^{-2} :

$$\int_a^b \frac{1}{x^2} dx = \left[-\frac{1}{x} \right]_a^b = -\frac{1}{b} + \frac{1}{a}$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 kt}$$

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

2. řad r=2

Reakce 2. řádu - poločas

pro výpočet poločasu reakce opět za $[A]$ dosadíme hodnotu $[A]_0/2$

$$\frac{1}{0.5 [A]_0} = kt^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{[A]_0}$$

a dostaneme:

$$\frac{2}{[A]_0} = kt^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kt^{\frac{1}{2}}$$

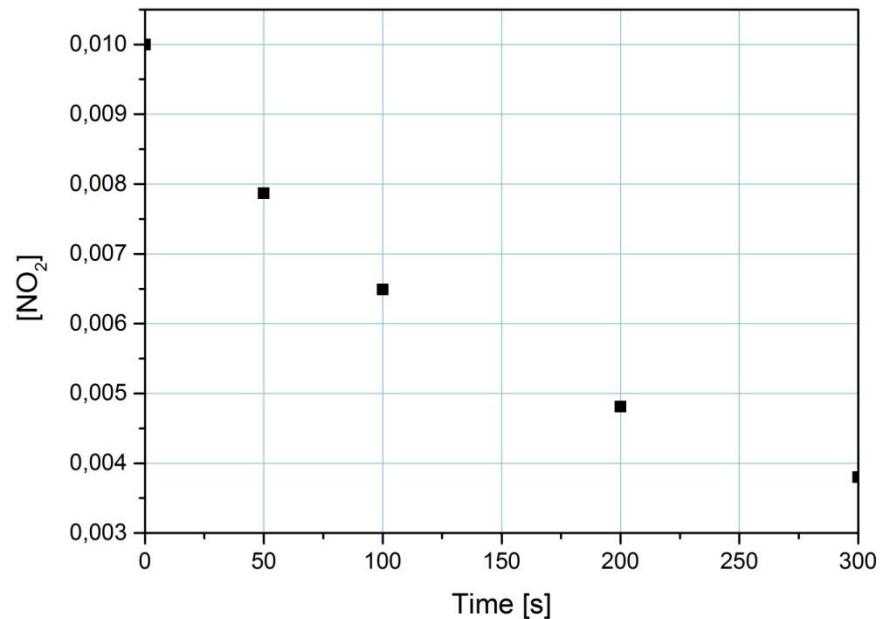
$$\frac{1}{k [A]_0} = t^{\frac{1}{2}}$$

poločas závisí na počáteční koncentraci, t.j. mění se v čase!

Reakce 2. řádu – experimentální data



Čas (s)	[NO ₂], M
0.0	0.01000
50.0	0.00787
100.0	0.00649
200.0	0.00481
300.0	0.00380

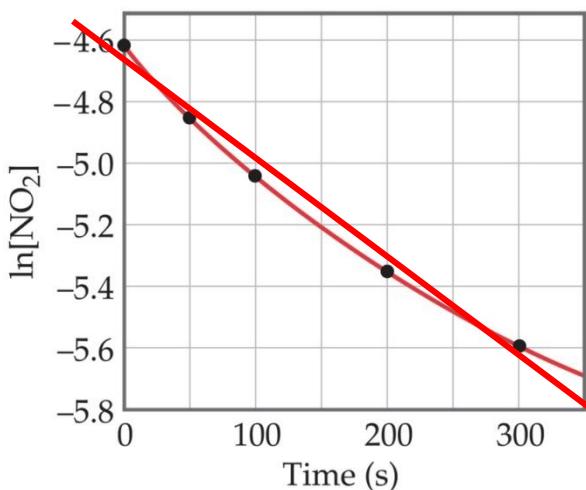


čím proložit?

Reakce 2. řádu – linearizace

1. řad ?

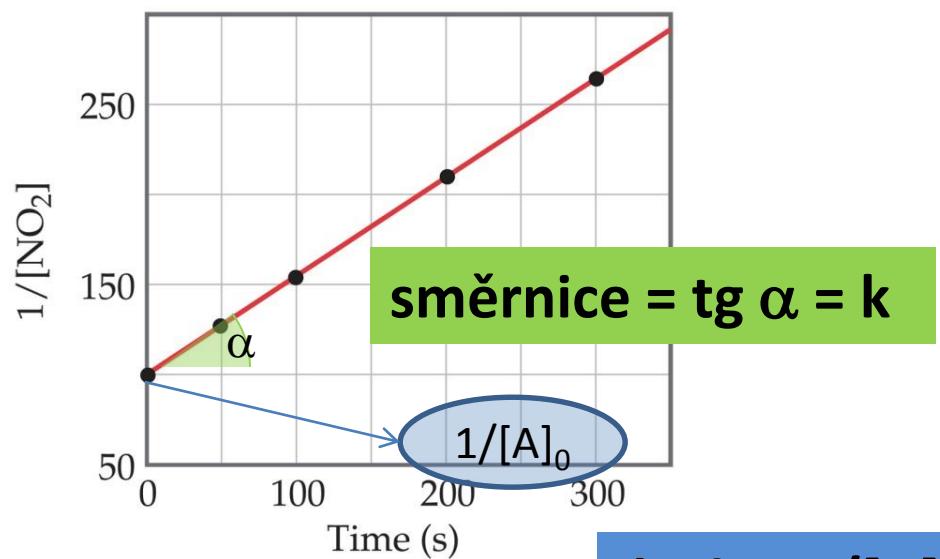
$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$



Fit nesedí.

2. řad ?

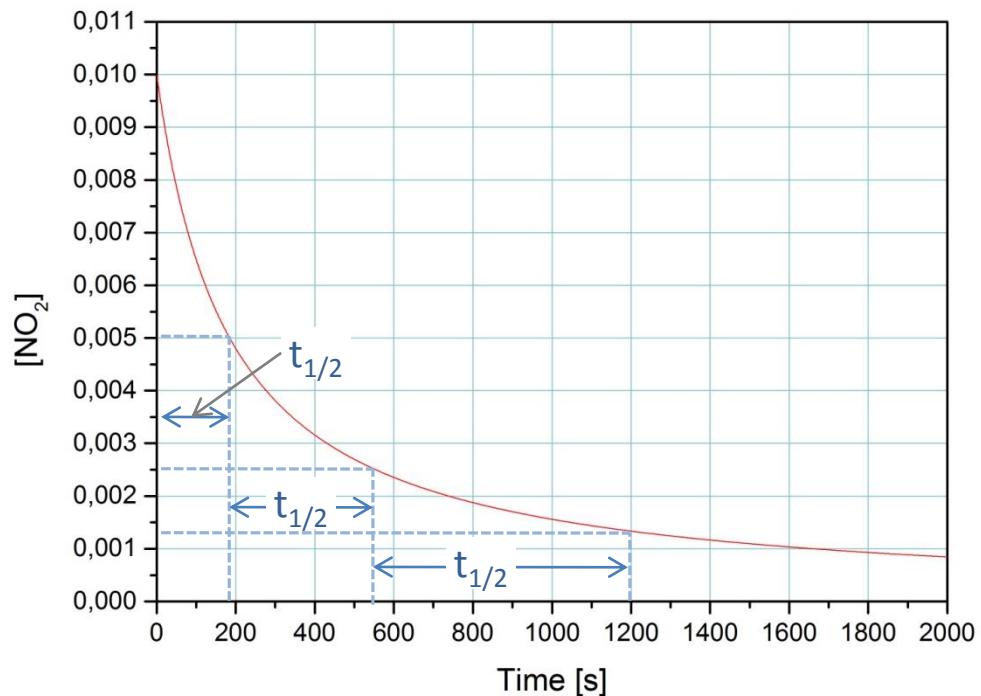
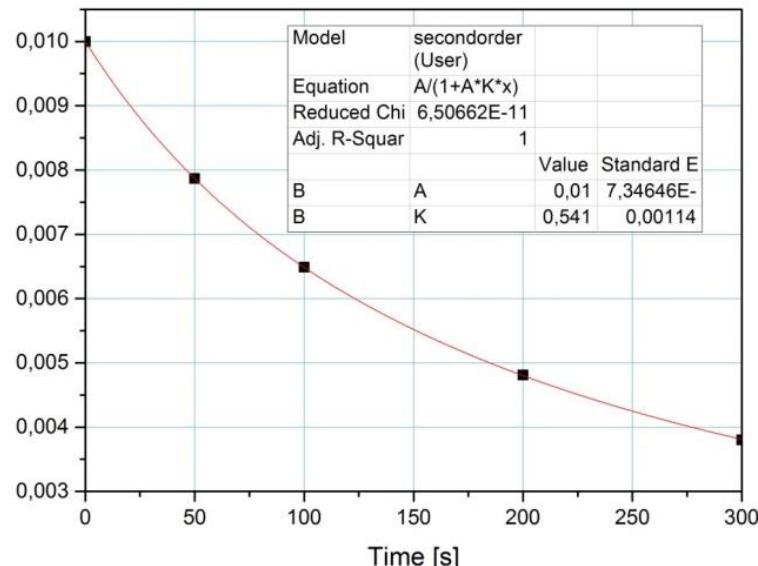
$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$



úsek = $1/[A]_0$

**ANO! Fit poskytl lineární funkci
= reakce je 2. řádu**

Reakce 2. řádu - závěr



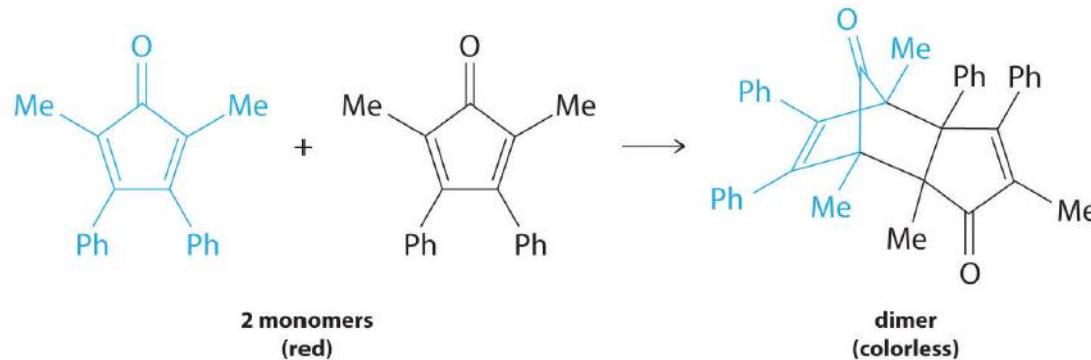
$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 kt}$$

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\frac{1}{k [A]_0} = t^{\frac{1}{2}}$$

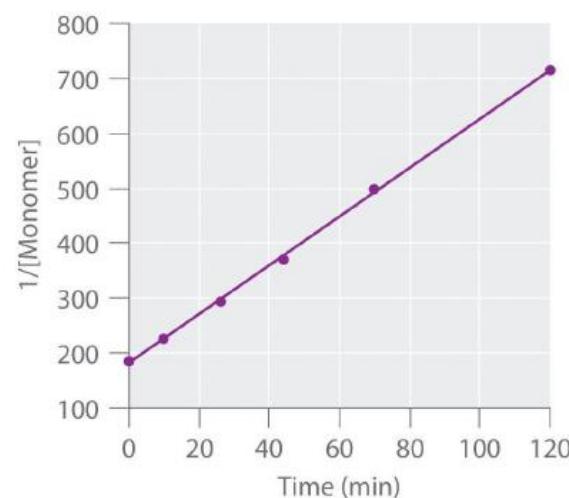
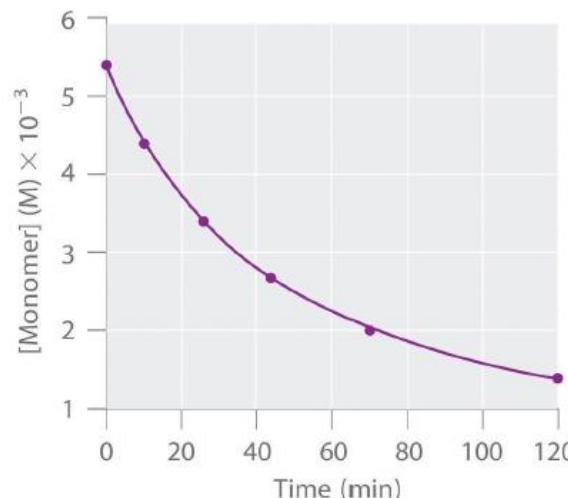
**Poločas se v
průběhu
reakce mění !**

Příklad reakce 2. řádu



- dimerizace 2,5-dimethyl-3,4-diphenylcyclopentadienonu
- reakci lze zapsat: $2A \rightarrow$ produkt
- důležitá skupina organických reakcí používaných ve farmaceutickém průmyslu k přípravě složitých uhlíkových systémů při výrobě léčiv

Jestliže je závislost koncentrace na čase nelineární, ale závislost $1/(\text{koncentrace})$ na čase lineární, jde o reakci 2. řádu.



A co 0. řád?

- Reakční rychlosť nezávisí na čase, reakce probíhá konstantnou rychlosťí

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^0 = k$$

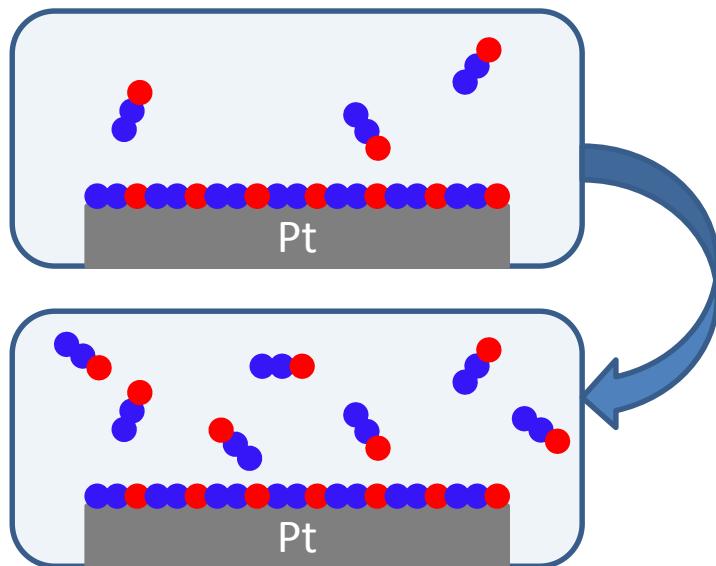
po integraci dostaneme:

$$[A] = [A]_0 - k \cdot t$$

Nultý řád najdeme u veľmi pomalých reakcií, pri ktorých sa prakticky nemene koncentracie reaktantov.

0. řád - příklad

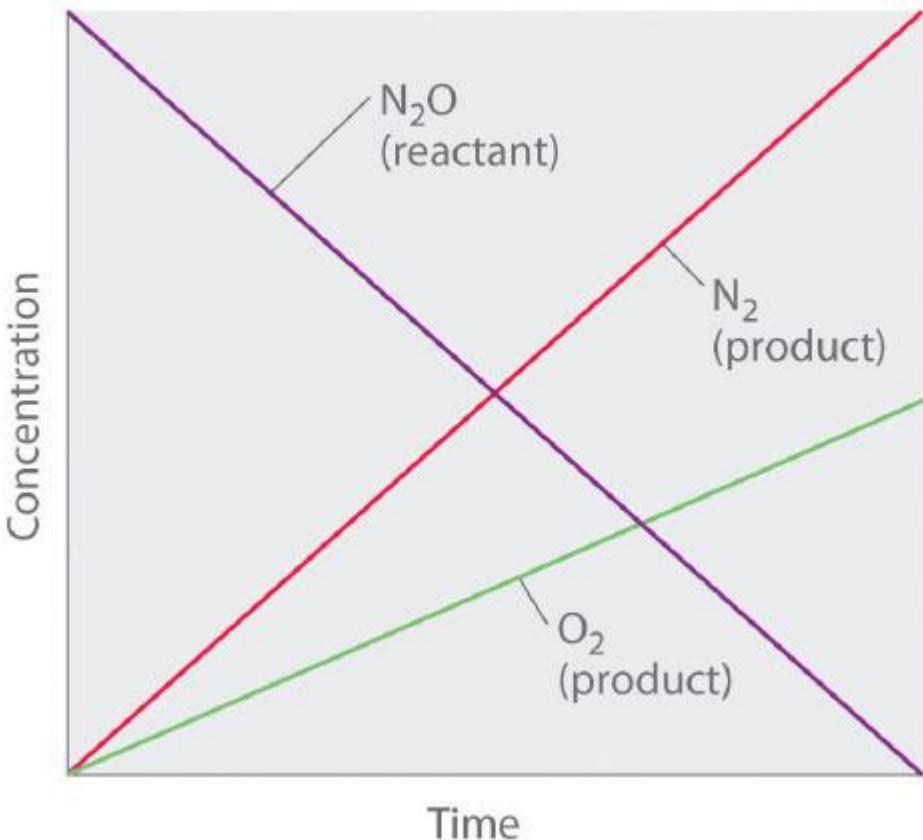
Ačkoli většina reakcí majících pouze 1 výchozí látku jsou reakce 1. nebo 2. řádu, existují mezi nimi i reakce 0. řádu (a jsou poměrně běžné) – příkladem je reakce probíhající za vysokých teplot na povrchu Pt (rychlosť je dána velikostí povrchu):



Povrch platiny je zcela pokryt N_2O molekulami.

Zvýšení koncentrace N_2O v soustavě tedy nemá vliv na rychlosť reakce, protože dochází k rozkladu pouze těch molekul, které jsou na povrchu platiny.

0. řád - příklad



Jestliže je závislost koncentrace reaktantů na čase lineární, jedná se o reakci nultého řádu.

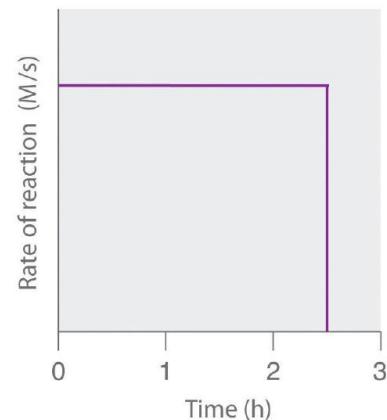
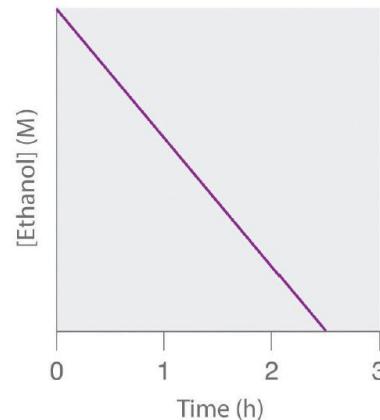


$$\text{rate} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta [\text{N}_2\text{O}]}{\Delta t} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta [\text{N}_2]}{\Delta t} \right) = \frac{\Delta [\text{O}_2]}{\Delta t} = k[\text{N}_2\text{O}]^0 = k$$

0. řád – příklad z biologie

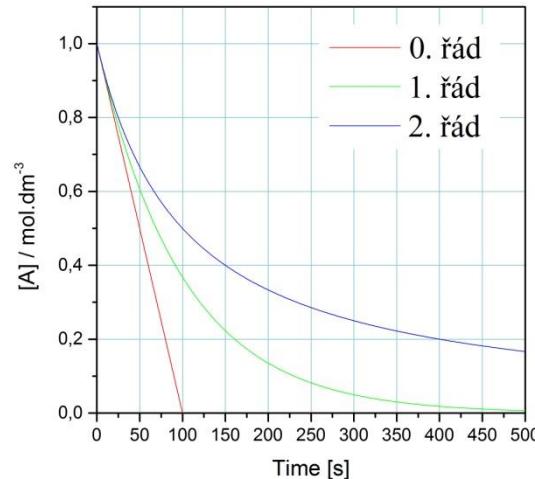
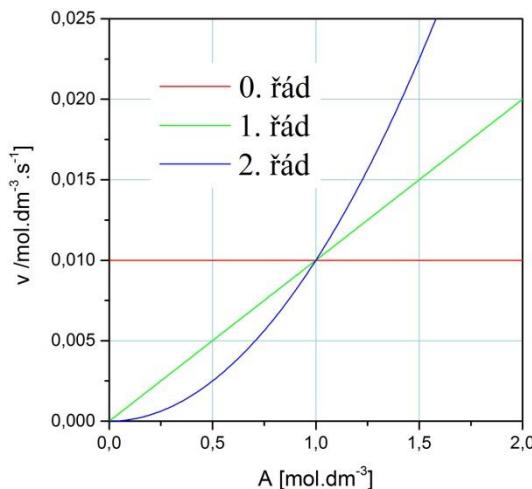


- oxidace ethanolu na acetaldehyd v játrech pomocí enzymu alkohol-dehydrogenázy
- při vysokých koncentracích alkoholu jde o reakci 0. řádu
- koncentrace alkoholu klesá konstantní rychlostí dokud nedosáhne nuly
- rychlosť je u různých lidí různá – vliv má hmotnost člověka, množství enzymu



1. *V případě reakcí 0. řádu, rychlosť reakce nezávisí na koncentraci reaktantů.*
2. *Lineární závislosť koncentrace reaktantů na čase je jasnou indikací, že jde o reakci 0. řádu.*

Shrnutí – izolované reakce



	0. řád	1. řád	2. řád
kinet. rovnice	$v = k \cdot [A]^0 = k$	$v = k[A]^1$	$v = k[A]^2$
integrovaný tvar	$[A] = [A]_0 - k \cdot t$	$[A] = [A]_0 e^{-kt}$	$[A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 kt}$
poločas	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k}$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{[A]_0 \cdot k}$

Jednotky !

	0. řád	1. řád	2. řád
kinet. rovnice	$v = k \cdot [A]^0 = k$	$v = k[A]^1$	$v = k[A]^2$

reakce n-tého řádu

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

vždy $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

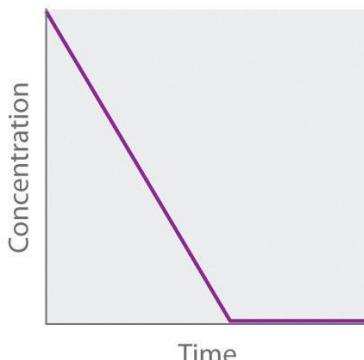
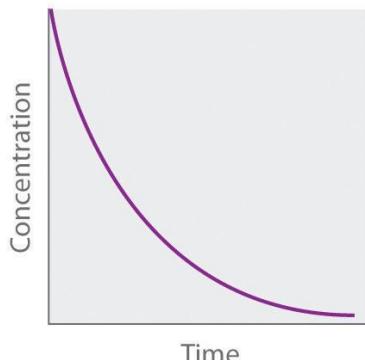
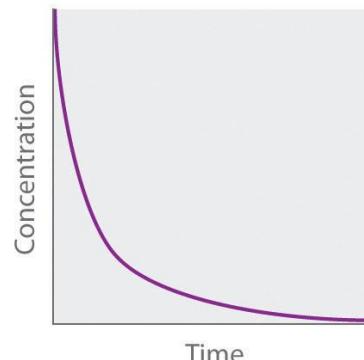
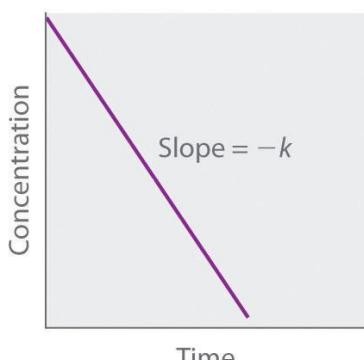
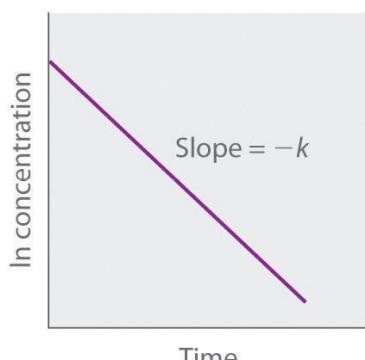
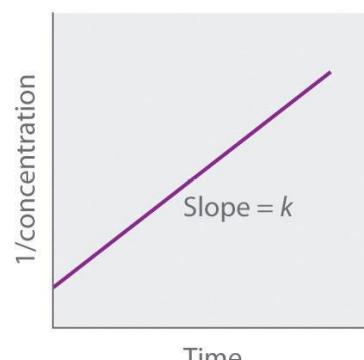
[A] ... $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

neboť

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

liší se dle řádu – to si odvodíte sami. Můžete si pomoci i ze vzorců poločasů, ale odtud je to jednodušší.

- V případě použití **relativních koncentrací** je rychlostní konstanta s^{-1} a jednotka rychlosti také s^{-1} .

	Zeroth Order	First Order	Second Order
Differential rate law	$\text{Rate} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k$	$\text{Rate} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]$	$\text{Rate} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^2$
Concentration vs. time			
Integrated rate law	$[A] = [A]_0 - kt$	$[A] = [A]_0 e^{-kt}$ or $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Straight-line plot to determine rate constant			

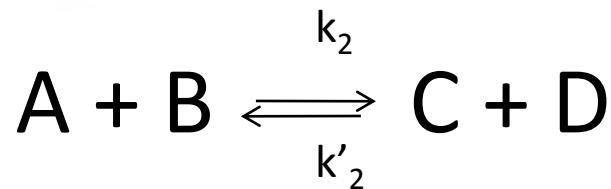
	Zeroth Order		First Order		Second Order	
Differential rate law	$\text{Rate} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = k$		$\text{Rate} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = k[\text{A}]$		$\text{Rate} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = k[\text{A}]^2$	
Relative rate vs. concentration	[A], M	Rate, M/s	[A], M	Rate, M/s	[A], M	Rate, M/s
	1	1	1	1	1	1
	2	1	2	2	2	4
	3	1	3	3	3	9
Half-life	$t_{1/2} = \frac{[\text{A}]_0}{2k}$		$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$		$t_{1/2} = \frac{1}{k[\text{A}]_0}$	
Units of k , rate constant	M/s		1/s		$\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	

Reakce simultánní

Reakce simultánní:

- 1) zvratné
- 2) následné
- 3) bočné

Reakce zvratné



- výsledná rychlosť:

$$v_A = \dot{v}_A - \dot{v}_A = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{k_2} - \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{k'_2} = k_2[A][B] - k'_2[C][D]$$

- je-li $[A]_0 = [B]_0 = a$, $[C]_0 = [D]_0 = 0$, úbytek látky A x :

$$v_A = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right) = \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2 - k'_2 x^2$$

Reakce zvratně- pokračování

po určité době se ustaví **rovnovážný stav**:

$$\vec{v}_A = \vec{v}_{A\text{ rovn}}$$

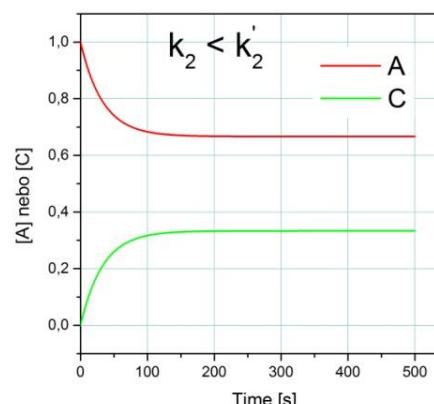
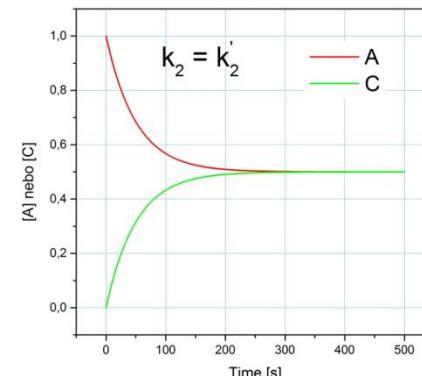
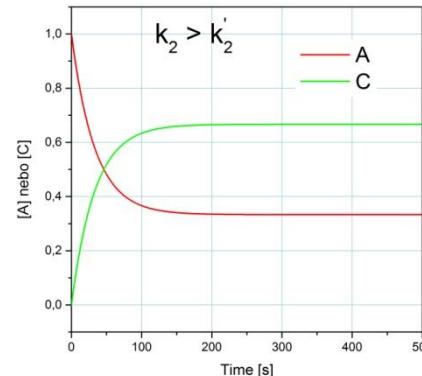
$$k_2(a-x)_{\text{rovn}}^2 = k'_2 x_{\text{rovn}}^2$$

$$[A]_{\text{rovn}} = [B]_{\text{rovn}} = (a - x)_{\text{rovn}}$$

$$[C]_{\text{rovn}} = [D]_{\text{rovn}} = x_{\text{rovn}}$$

$$[A]_{\text{rovn}} = \frac{a}{1 + \sqrt{\frac{k_2}{k'_2}}}$$

$$[C]_{\text{rovn}} = \frac{a}{1 + \sqrt{\frac{k'_2}{k_2}}}$$



Reakce následné



$$[A]_0 = a$$

$$[B]_0 = [C]_0 = 0$$

$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1(a - x_1)$$

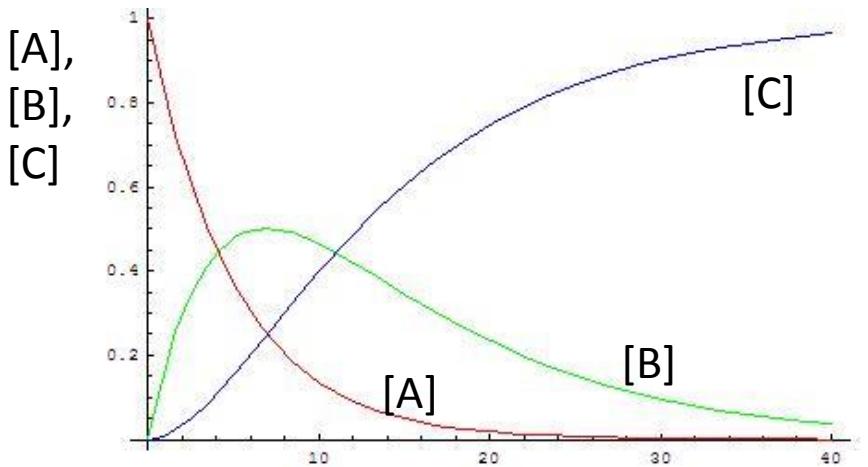
x_1 - koncentrační **úbytek** látky A

$$v_C = \frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

x_2 - koncentrační **přírůstek** látky C

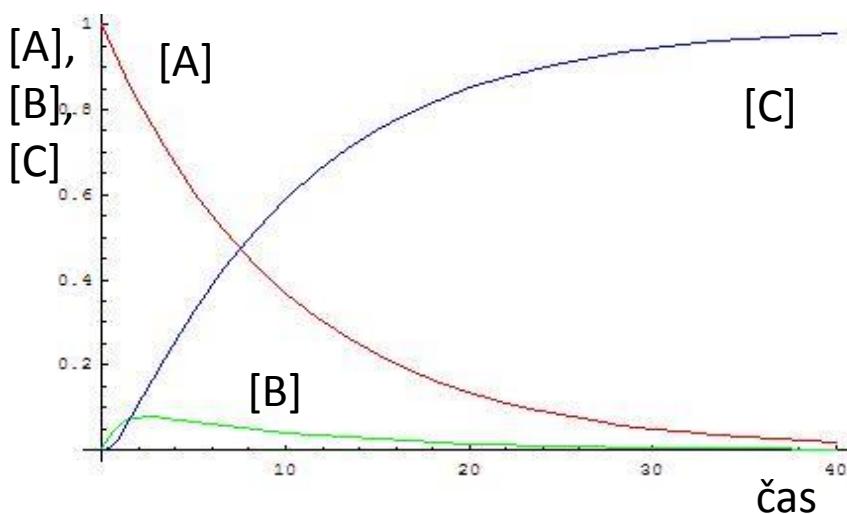
$$\frac{dx_2}{dt} = k_2(x_1 - x_2)$$

Reakce následné - pokračování



$$k_1 \approx k_2$$

meziprodukt B je málo reaktivní, není problém jej odhalit

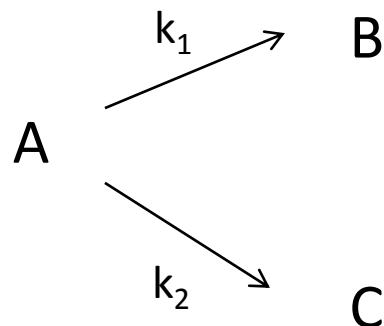


$$k_1 \ll k_2$$

meziprodukt B je velmi reaktivní, [B] téměř celou dobu nízká, může být problém jej odhalit. V čase se ustanovuje **stacionární koncentrace** (konstantní, derivace dle času $\rightarrow 0$):

$$[B]_{stac} = [A]_0 \frac{k_1}{k_2}$$

Reakce bočné (simultánní)



$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2)[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A]$$

$$[A]_0 = a$$
$$[B]_0 = [C]_0 = 0$$

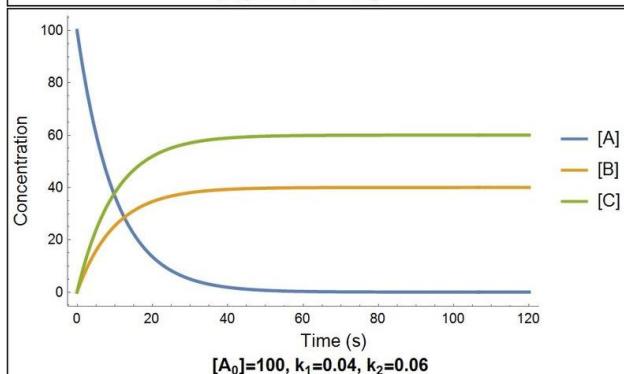
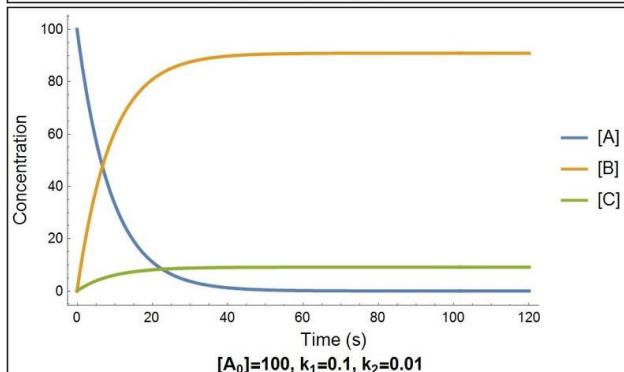
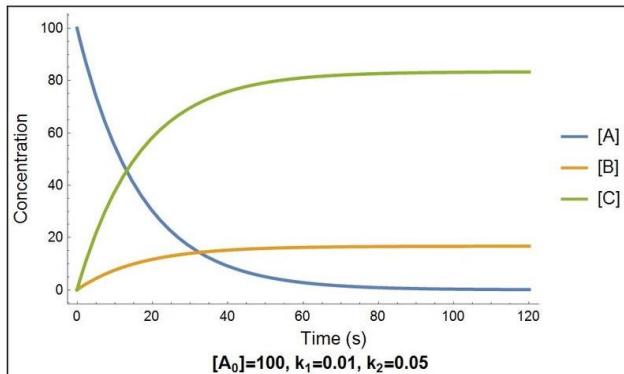
x_1 - koncentrační přírůstek látky B
 x_2 - koncentrační přírůstek látky C

$$\frac{d(a - x_1 - x_2)}{dt} = (k_1 + k_2)a$$

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1(a - x_1 - x_2)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2(a - x_1 - x_2)$$

Reakce bočné - pokračování



$$\frac{dx_1}{dt} = k_1(a - x_1 - x_2)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2(a - x_1 - x_2)$$

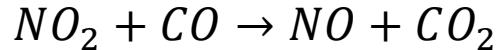


$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2}$$

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2}$$

produkty B a C vznikají v množstvích, která jsou k sobě ve stále stejném poměru daném poměrem rychlostních konstant obou reakcí

Příklad – použití chemické kinetiky pro objasnění reakčního mechanismu



- kdyby se jednalo o elementární reakci mohli bychom psát:

$$\nu = k[NO_2][CO]$$

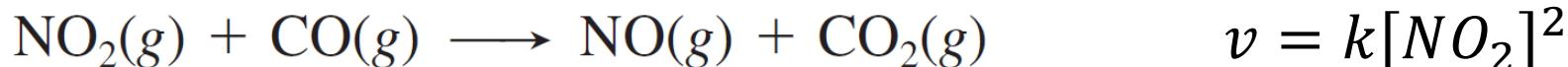
- z experimentálních dat (metoda počátečních rychlostí)
ale vyplývá návrh rychlostní rovnice:

Experiment	Initial Rate (mol/L·s)	Initial [NO ₂] (mol/L)	Initial [CO] (mol/L)
1	0.0050	0.10	0.10
2	0.080	0.40	0.10
3	0.0050	0.10	0.20

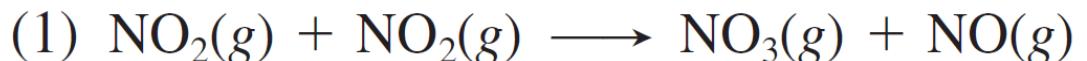
$$\nu = k[NO_2]^2[CO]^0 = k[NO_2]^2$$

- nemůže tedy jít o elementární reakci, nutno navrhnut složitější mechanismus

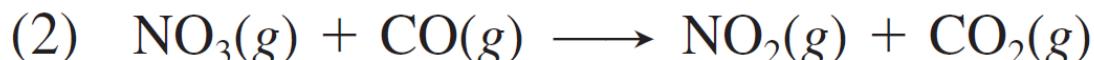
Příklad – použití chemické kinetiky pro objasnění reakčního mechanismu II.



- navržený mechanismus:



pomalá reakce, krok určující rychlosť reakcie



rychlá reakce

$$v_1 = k_1[\text{NO}_2]^2$$

$$v_2 = k_2[\text{NO}_3][\text{CO}]$$

Několik poznámek:

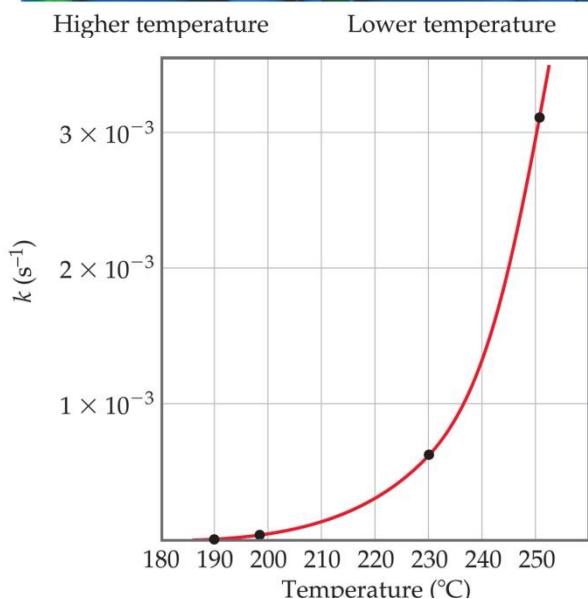
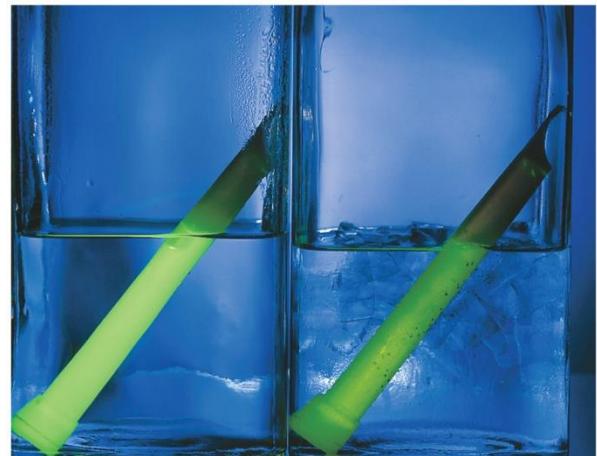
- jestliže $k=k_1$, pak rychlostní rovnice reakce (1) je identická s rychlostní rovnicí celkové reakce
- protože je rovnice (1) pomalá a (2) velmi rychlá, je koncentrace NO_3 velmi nízká (co vznikne, to se ihned rozloží – viz. následné reakce)
- koncentrace CO se neprojeví v rychlostní rovnici (délší reakční řád je 0) neboť CO se účastní reakčního mechanismu až po kroku určujícím rychlosť reakce

Reakční mechanismus

Návrh reakčního mechanismu – co musí splňovat:

1. jednotlivé kroky představují *elementární reakce*, které musí v souhrnu poskytnout celkovou (*sumární*) reakci
2. elementární reakce musí dávat *smysl* – tj. obvykle zahrnovat mono- či bimolekulární reakce
3. navržený mechanismus musí *souhlasit s rychlostní rovnicí*

Závislost reakční rychlosti na teplotě



- Reakční rychlosť elementárnych reakcií a naprosté většiny jednoduchých reakcií **se s teplotou zvyšuje, rychlosť konstanta je funkcií teploty**
- van't Hoffovo pravidlo = pri zvýšení teploty systému o $10\text{ }^\circ\text{C}$ se rychlosť reakcie zvýší 1,5 až 3 krát.
- U reakcií se složitým mechanizmom (vratné, bočné, atd.) se rychlosť reakcie může s teplotou i snižovat (anti-Arrheniovské reakcie – enzymatické reakcie, polymerizace...).
- U „fyzikálních“ reakcií může být vliv teploty nulový (atomový rozpad) nebo velmi malý (difuzí řízené reakce).

Závislost reakční rychlosti na teplotě

- rychlostní konstanta je závislá na teplotě

$$\ln k = \ln A - \frac{B}{T}$$

A a B – empirické konstanty

po odlogaritmování a porovnání s van't Hoffovou reakční izobarou (to provedl za nás pan Arrhenius) dostaneme **Arrheniův vztah**

A – Arrheniův předexponenciální faktor

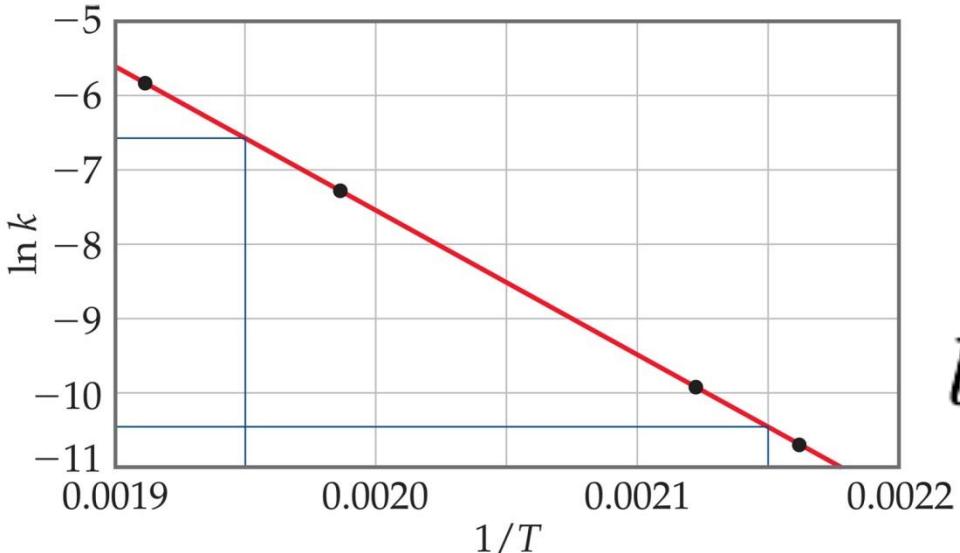
E_A – aktivační energie **JEDNOTKA?**

T – teplota – termodynamická, t.j. v jednotkách K

R – molární plynová konstanta v jednotkách J.K⁻¹.mol⁻¹

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

Arrheniův vztah – linearizovaná forma



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

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

Jestliže stanovíme hodnotu k experimentálně při několika teplotách, můžeme vypočítat hodnotu E_a ze směrnice $\ln k$ vs. $1/T$.

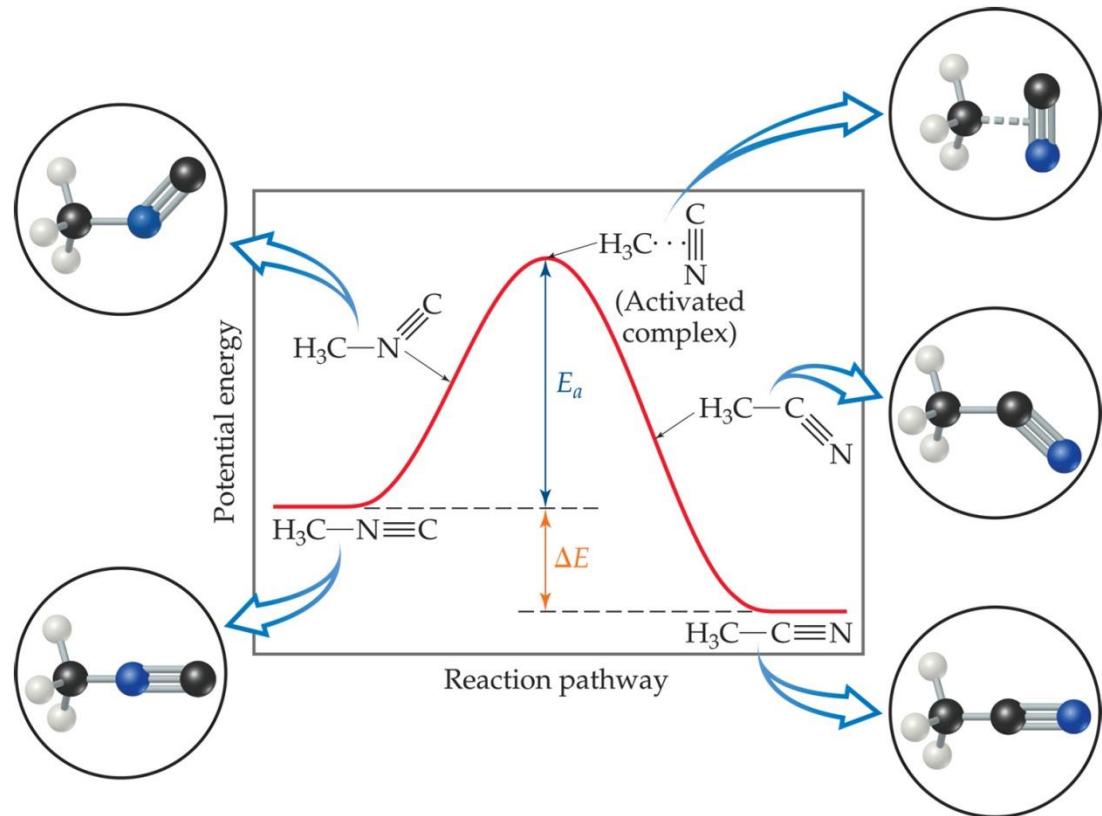
Aktivační energie

- Co je aktivační energie?
- Nejmenší množství energie nutné k aktivaci atomů, molekul, částic do stavu, ve kterém mohou podstoupit chemickou reakci.
- Neboli energie, kterou musí částice mít, aby srážka mezi nimi byla účinná, se nazývá **aktivační energie**
- dvě molekuly mohou zreagovat jen tehdy, mají-li při vzájemné srážce dostatečnou kinetickou energii s níž mohou překonat energetický val (barieru). Výška valu je dána hodnotou **aktivační energie**.



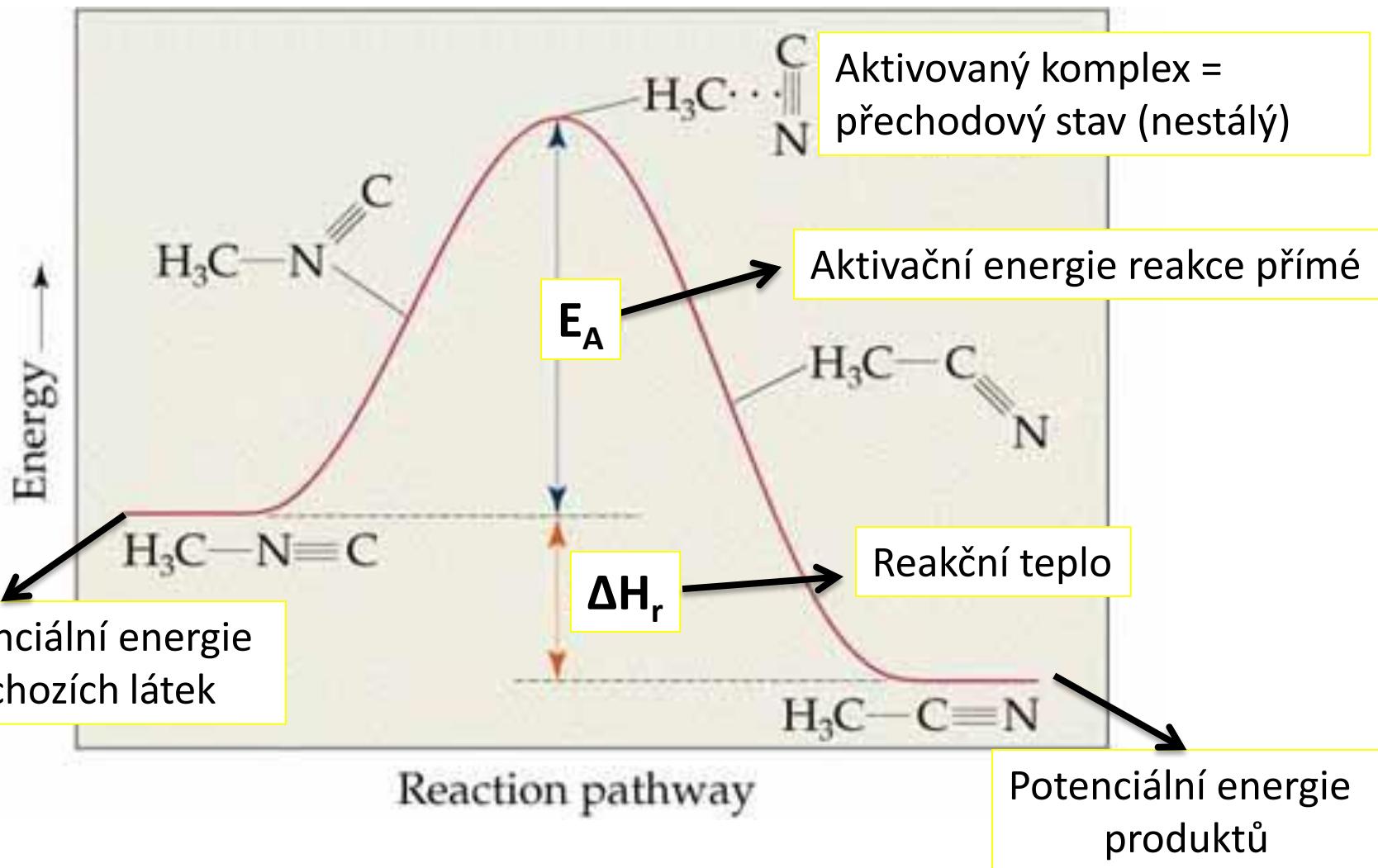
Aktivační energie – reakční koordináta

Je užitečné vizualizovat energetické změny během chemické reakce pomocí tzv. **reakční koordináty** – grafu energetického průběhu reakce.

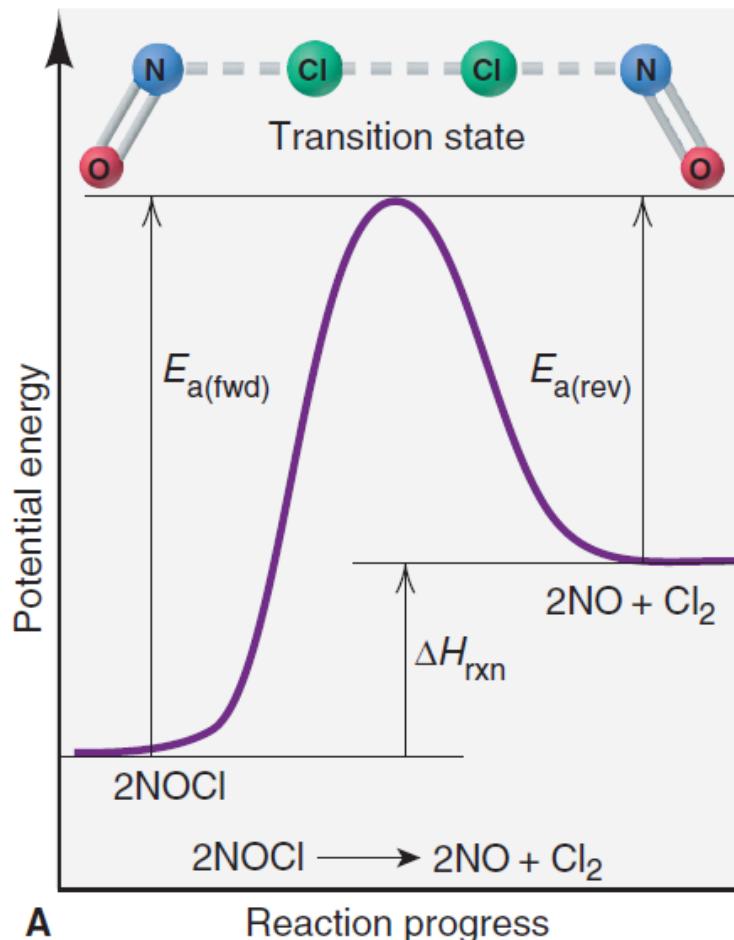


Příklad – přesmyk methyl isonitrulu na acetonitru

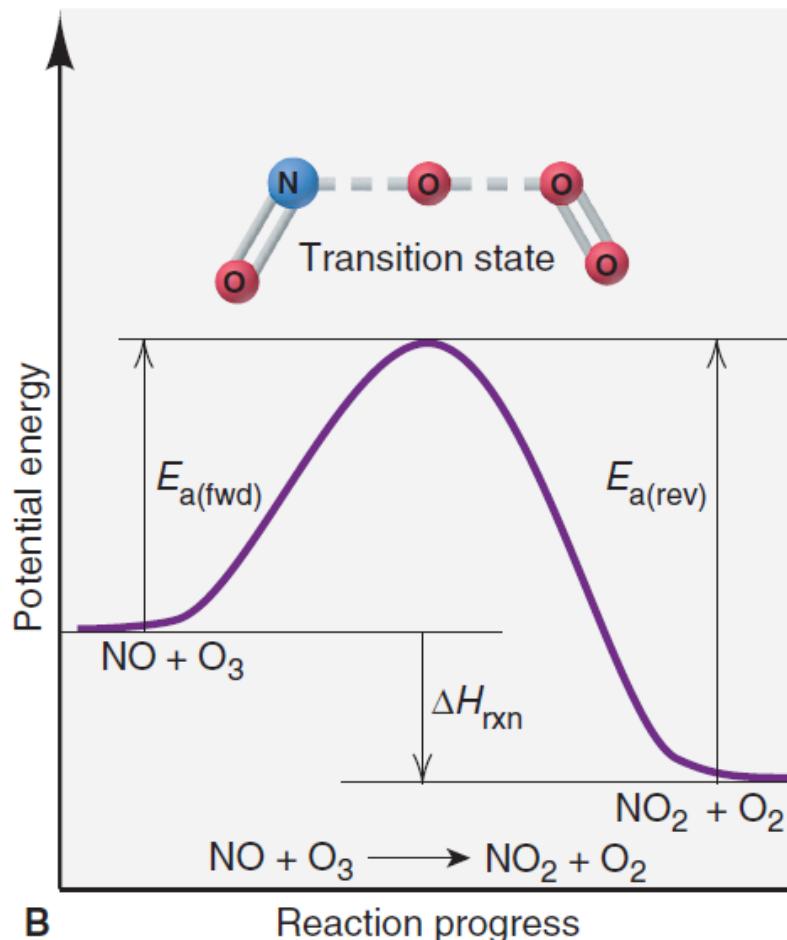
Reakční koordináta



Reakce endotermická vs. exotermická

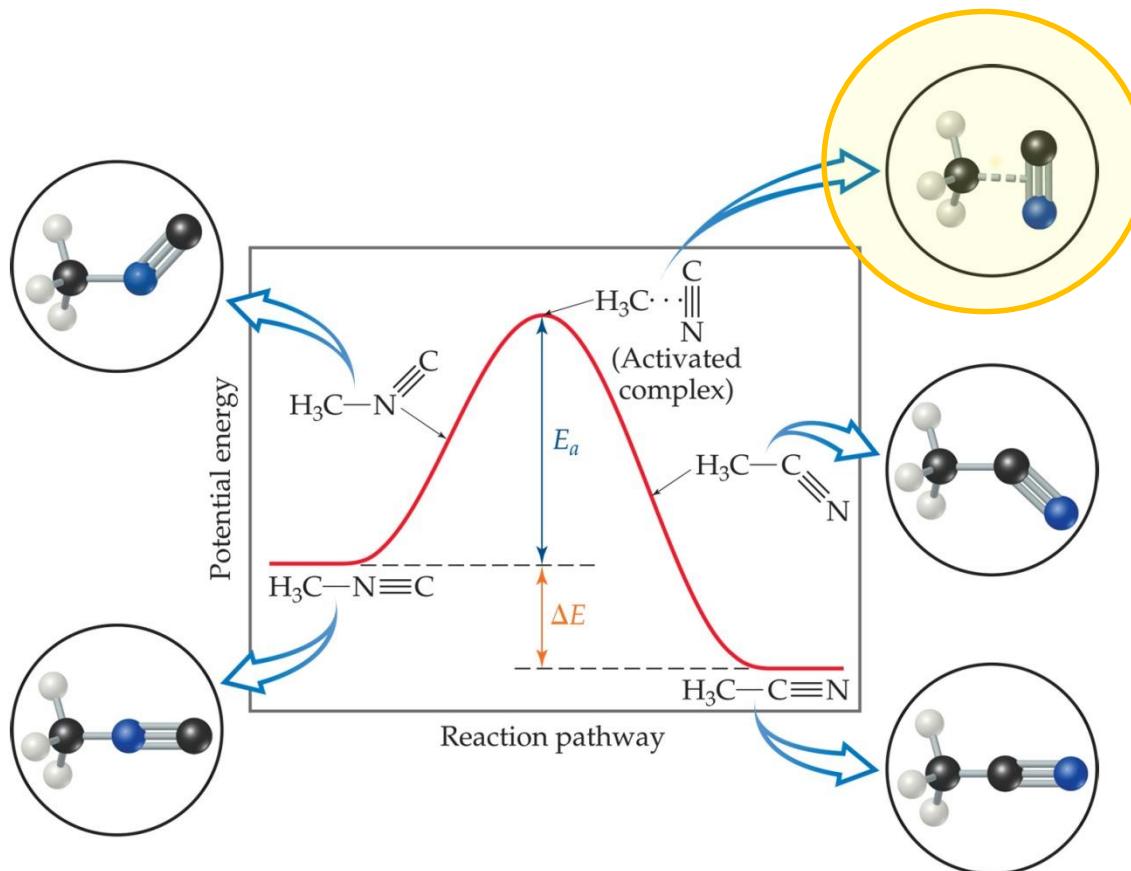


endotermická reakce

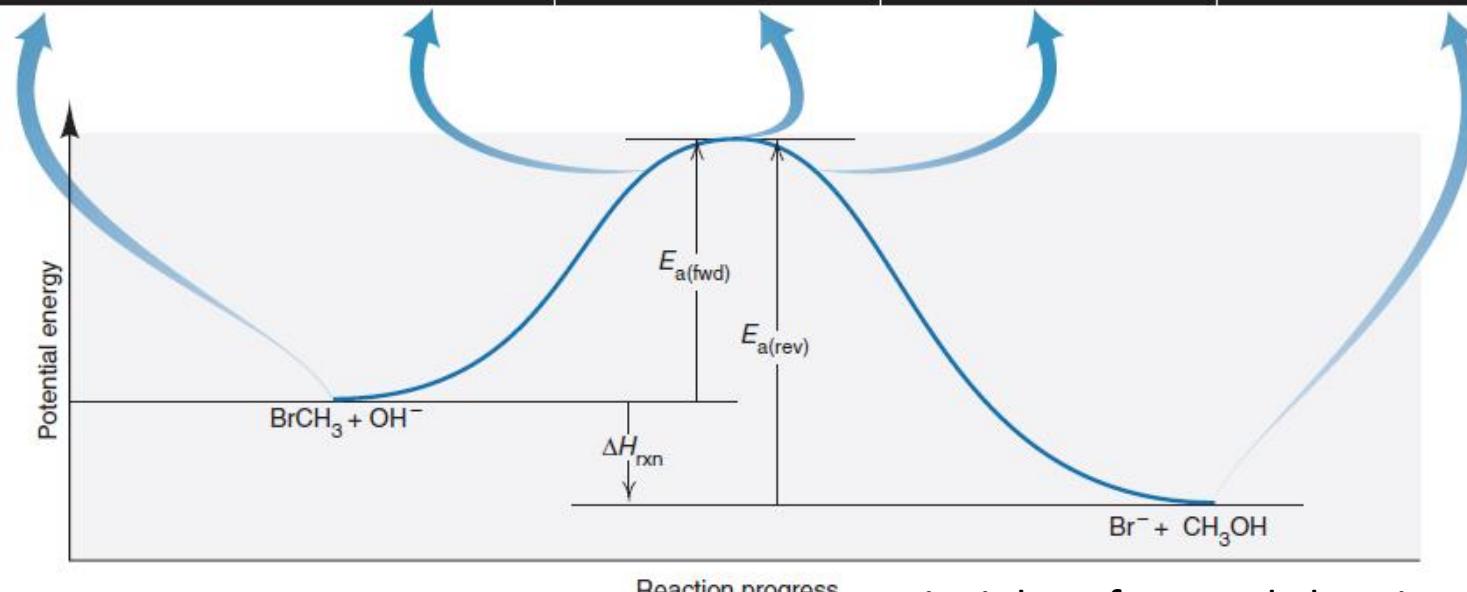
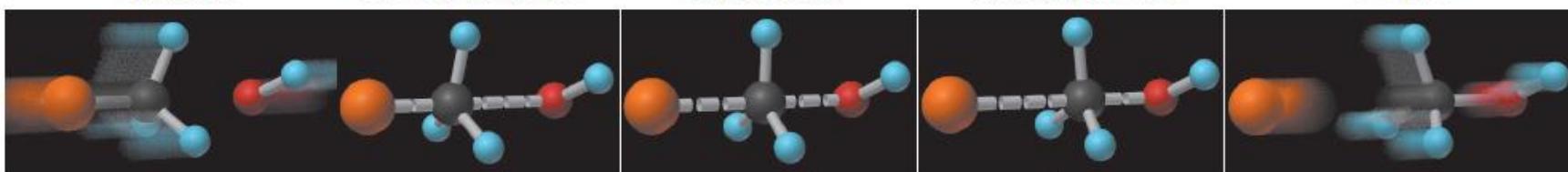
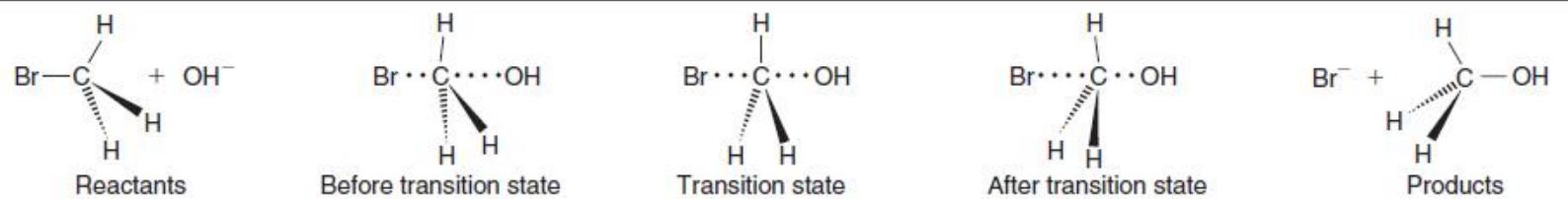


exotermická reakce

Teorie aktivovaného komplexu



- část energie ze vznikajících vazeb je využita na oslabování vazeb původních, t.j. nedojde nejprve k rozštěpení původních vazeb a poté ke vzniku nových – aktivační energie by byla mnohem vyšší



Stérický faktor

$$k_2 = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

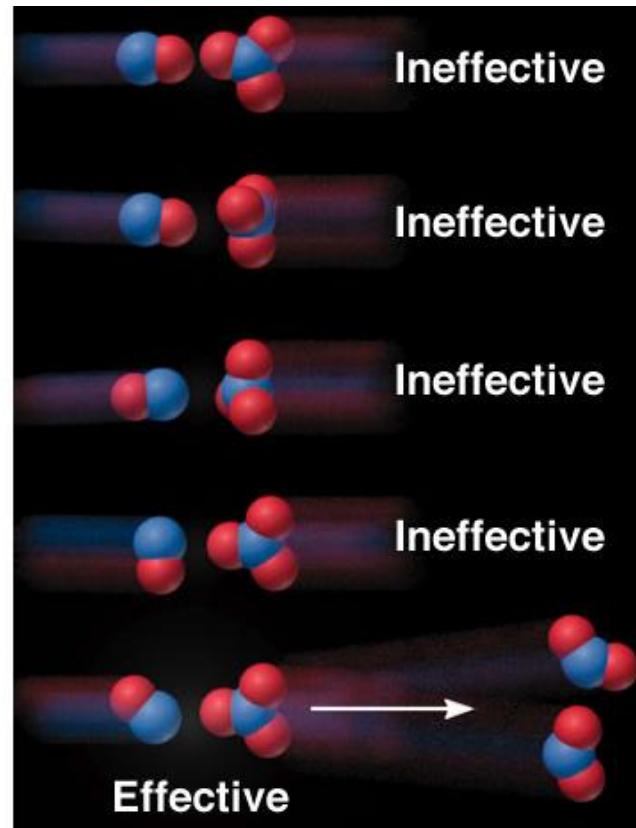
$$k_2 = Z e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Z srážkový faktor

Z = A jen pro nejjednodušší reakce

A = Z.P P sterický faktor

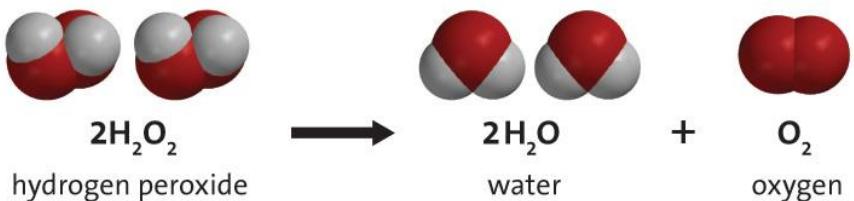
Srovnání srážkové teorie a Arrheniova vztahu pro bimolekulární reakce:



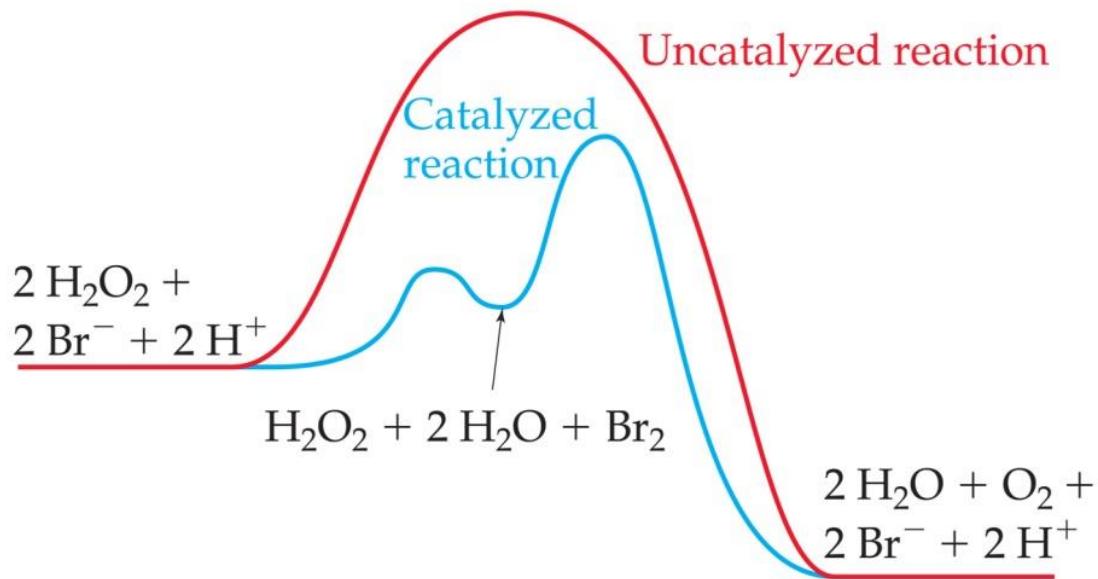
Katalýza

- **Katalyzátor** je látka, která mění reakční rychlosť chemické reakcie, konci procesu zůstává nezměněna, vede reakci po jiné reakční koordinátě.
- biochemické katalyzátory = enzymy.
- homogenní vs. heterogení
- acidobazická
 - specifická acidobazická (jen ionty OH^- a H_3O^+)
 - obecně acidobazická (urychlují jakýkoliv donor a akceptor elektronového páru)
- selektivní katalýza
 - vede ke vzniku zcela určitých produktů (např. enzymy)
- autokatalýza
 - urychlována produktem reakce (nejprve probíhá pomalu, pak se urychlí)
- inhibitory – látky, které reakce zpomalují

Katalýza - pokračování



Potential energy



Reaction pathway

Enzymy



$$v_1 = k_1[E][S]$$

reakce 1 a -1 jsou rychlé – rychle se ustanovuje rovnováha
krok ovlivňující rychlosť reakcie je č. 2 – ta je pomalá

$$v_{-1} = k_{-1}[ES]$$

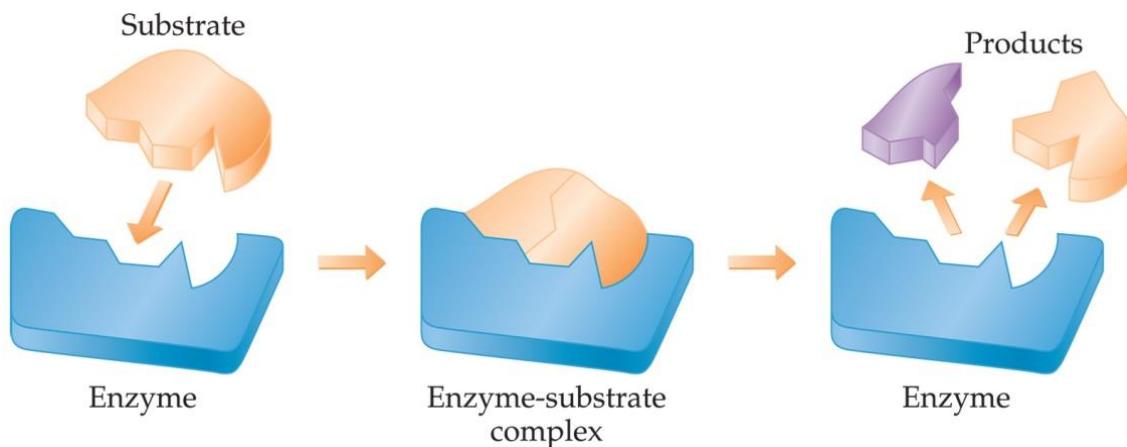
$$[E] = [E]_0 - [ES]$$

rychle ustanovená rovnováha:

$$v_1 = v_{-1}$$

$$k_1[E][S] = k_{-1}[ES]$$

$$k_1([E]_0 - [ES])[S] = k_{-1}[ES]$$



Enyzmy – pokračování

Michaelisova konstanta K_M

$$K_M = \frac{k_{-1}}{k_1}$$

$$k_1([E]_0 - [ES])[S] = k_{-1}[ES]$$

$$[E]_0[S] - [ES][S] = K_M[ES]$$

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{K_M + [S]}$$

$$v_2 = k_2[ES]$$

$$v_2 = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]}$$

$$v_{\max} = k_2[E]_0$$

je-li $K_M \ll [S]$

$$v_2 = \frac{v_{\max}[S]}{K_M + [S]}$$

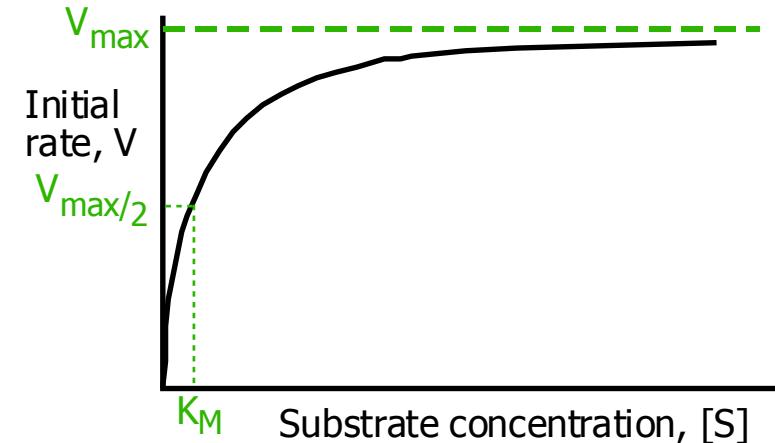
Enzymy – dokončení

rovnice
Michaelis-Mentenové

$$v_2 = \frac{v_{\max} [S]}{K_M + [S]}$$

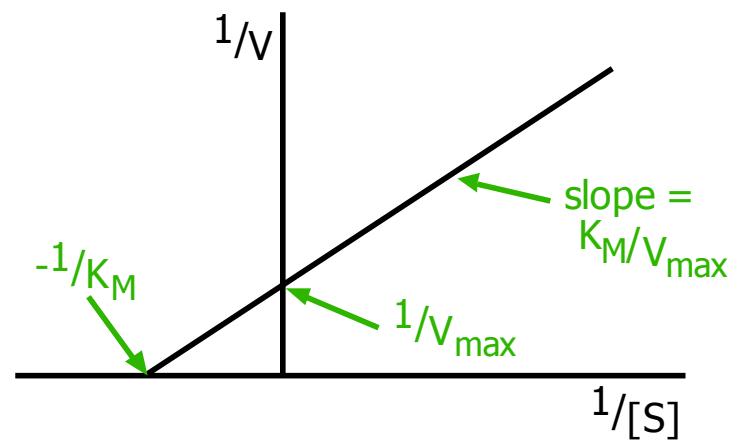
kde

$$v_{\max} = k_2 [E]_0$$

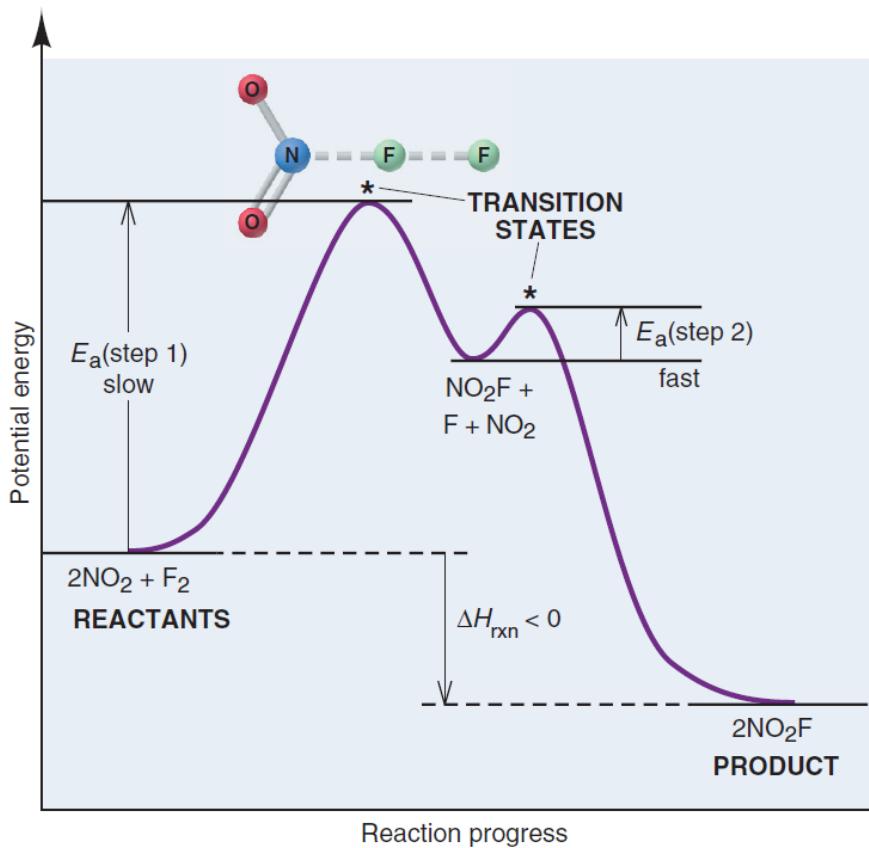
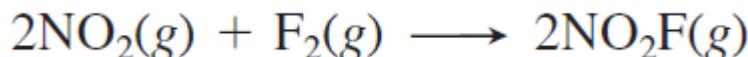


linearizovaný tvar:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{\max}}$$



Aktivační energie, reakční mechanismus, krok určující rychlosť reakcie

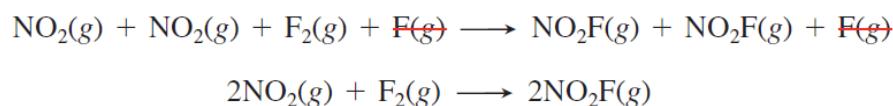


$$\text{Rate} = k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$$

navržený mechanismus:

- (1) $\text{NO}_2(g) + \text{F}_2(g) \longrightarrow \text{NO}_2\text{F}(g) + \text{F}(g)$
- (2) $\text{NO}_2(g) + \text{F}(g) \longrightarrow \text{NO}_2\text{F}(g)$

pomalá reakce
rychlá reakce



- (1) $\text{Rate}_1 = k_1[\text{NO}_2][\text{F}_2] \longrightarrow k_1 = k$
- (2) $\text{Rate}_2 = k_2[\text{NO}_2][\text{F}]$

- druhá molekula NO₂ není zahrnuta v rychlostní rovnici, neboť vstupuje do reakce až po kroku určujícím rychlosť reakce
- každý reakční krok má svůj aktivovaný komplex (transition state)

- první krok je pomalý – určuje reakční rychlosť – jeho aktivační energie je velká oproti druhému, rychlému, kroku
- atom F je velmi reaktivní, nestabilní, jeho energie je vyšší než energie výchozích látek i produktů
- celková reakce je exothermická

Zdroje: Obecná chemie, J. Vacík
Principles of General Chemistry, M.S.Silberberg