

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

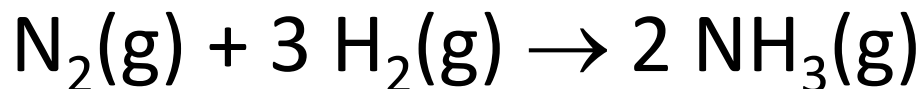
- z **energetického hlediska** a možnost realizace a průběhu dějů (tj. kolik energie vznikne nebo kolik je potřeba a jestli to vůbec bude probíhat) – **termodynamika**
- z **dynamického hlediska** (jak rychle se to děje a jak lze tuto rychlost ovlivnit) – **chemická kinetika**

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)



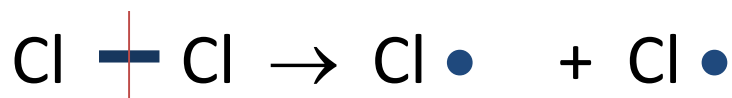
- b) **heterogenní reakce** - reakce na styku dvou fází (většinou kapalné a pevné

nebo plynné a pevné)

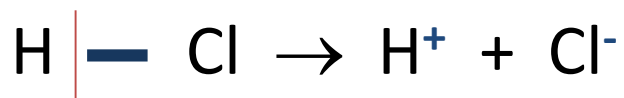


2. podle typu štěpení vazeb

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

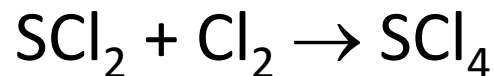


- b) **heterolytické štěpení** - nesymetrické štěpení polární kovalentní vazby tak, že si jedna z částic ponechá vazebný elektronový pár (zpravidla atom s vyšší elektronegativitou), vznikají ionty

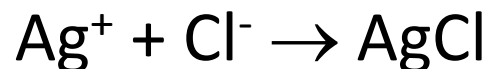


3. podle reagujících částic

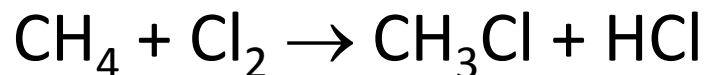
a) **molekulové** reakce (účastní se molekuly)



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



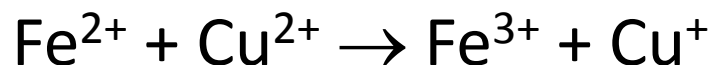
c) **radikálové** reakce (účastní se radikály)



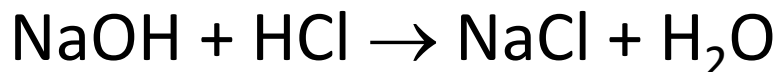
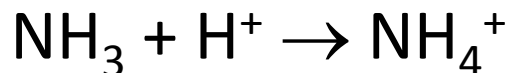
d) v označení lze použít i **kombinace** – ion-radikálové reakce

4. podle typu přenášených částic

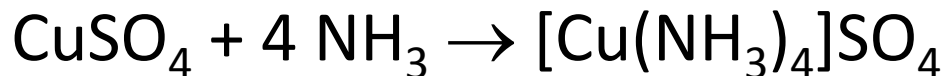
- a) přenos elektronu - **oxidačně redukční reakce** (redox reakce)



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

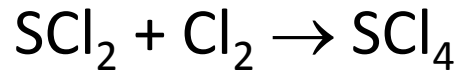


- c) přenos atomů nebo skupin atomů - **koordinální** (komplexotvorné) reakce



5. podle mechanismu

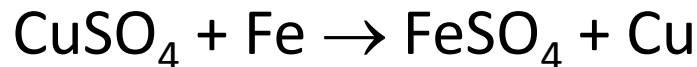
a) slučování látek - reakce **skladné (adiční)**



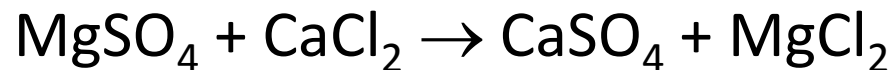
b) rozklad látek - reakce **rozkladné (eliminační)**



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

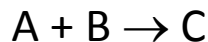


d) vzájemná výměna částí látek - reakce **konverzní (podvojná záměna)** – dvě složitější částice si vymění některé své části



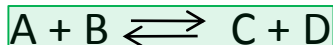
6. podle počtu reakcí

a) reakce **izolované**

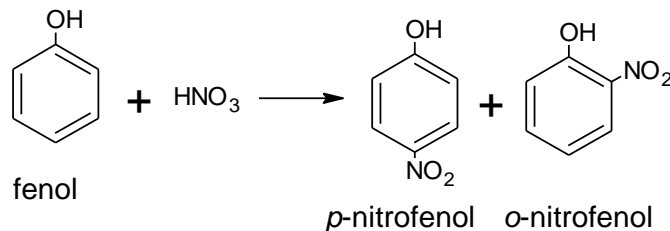
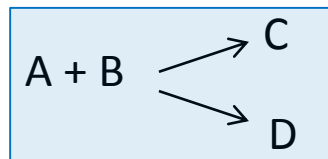


b) reakce **simultánní** (současně probíhá více reakcí)

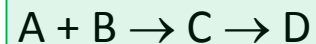
zvratné



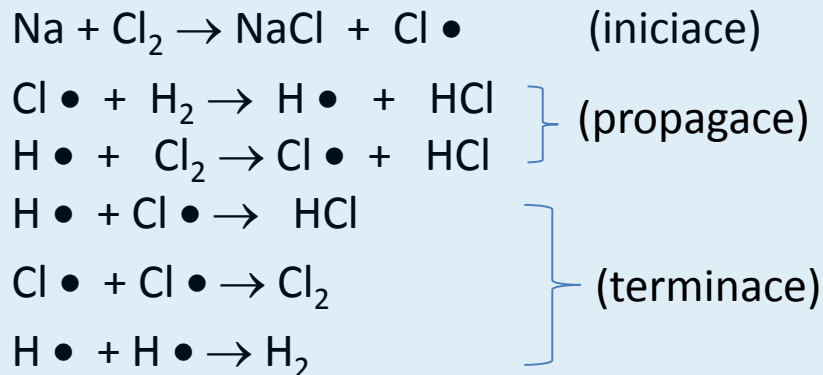
bočné



následné (konsekutivní)



řetězové (speciální případ radikálových reakcí) – typ následných reakcí



Fotochemické reakce

spuštění – absorpce elektromagnetického záření

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

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

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

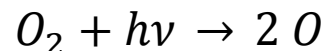
- kvantitativní tj. 1 foton na 1 molekulu

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

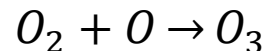
$$\text{kvantový výtěžek} = \frac{\text{počet chemicky přeměněných molekul}}{\text{počet absorbovaných fotonů}}$$

Příklad: Tvorba ozónu

primární děj: fotodisociace kyslíku



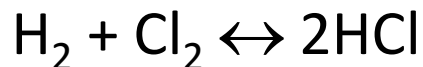
sekundární děj:



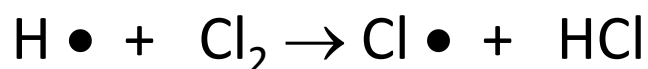
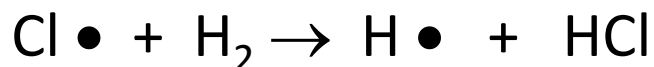
kvantový výtěžek = 2

Úvod k reakčním mechanismům

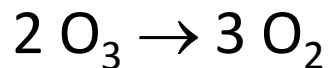
Formální zápis reakce:



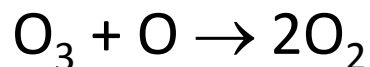
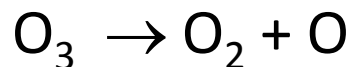
Skutečný průběh:



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.

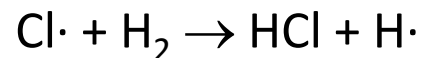
- **Monomolekulární** reakce někdy nazýváme spontánní.
- **Bimolekulární** reakce jsou řízené srážkami dvou molekul.
- Reakce **trimolekulární** jsou velmi vzácné pro malou pravděpodobnost srážky tří objektů (10^6 krát je nižší pravděpodobnost srážky 3 částic oproti 2). Často zdánlivě jedna trimolekulární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

Reakční mechanismus

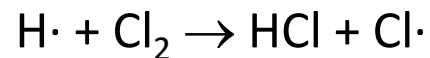
- popis souhrnu jednoduchých reakcí, které vedou k výslednému produktu, tedy popisuje jednotlivé kroky reakce. V našem případě např.:



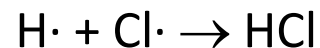
(iniciace)



(propagace)



(zase propagace)



(terminace, zanikají radikály)

....bude ještě zmíněn po chemické kinetice....

Co tedy studuje chemická kinetika?

- Studuje **rychlosti** těch chemických reakcí, které jsou z energetického hlediska uskutečnitelné, a zabývá se faktory, které tuto rychlost ovlivňují.
- Dalším cílem (souvisejícím s cílem předchozím) je **objasnění reakčních mechanismů**.

Rychlost – zcela obecně

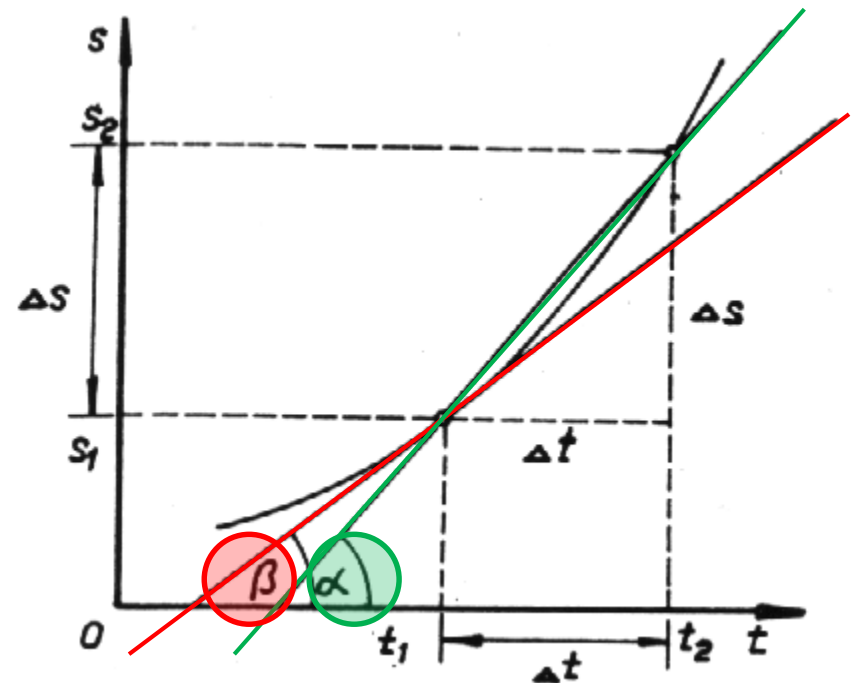
- rychlost zcela obecně – změna studované veličiny (dráha, úhel) za čas

průměrná rychlost – změna dráhy za čas

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

okamžitá rychlost

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



Reakční rychlost

= rychlost chemické reakce

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



Reakční rychlost



Průměrná rychlost

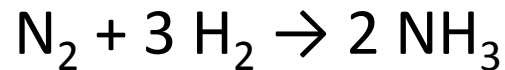
$$\bar{v} = -\frac{\Delta n_A}{\Delta t} = -\frac{\Delta n_B}{\Delta t} = \frac{\Delta n_C}{\Delta t} = \frac{\Delta n_D}{\Delta t}$$

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

Okamžitá rychlost:

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

Reakční rychlost - příklad



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

$$v = -\frac{dn_{\text{N}_2}}{dt} \neq -\frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} \neq +\frac{dn_{\text{NH}_3}}{dt}$$

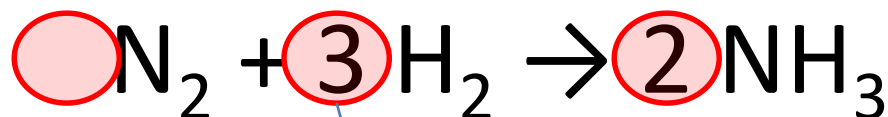
- při takto definované reakční rychlosti by se rychlost reakce vyjádřená pomocí změny látkového množství dusíku, vodíku nebo amoniaku lišila

$$v(\text{NH}_3) = 2v(\text{N}_2) \text{ a dokonce } v(\text{H}_2) = 3v(\text{N}_2)$$

Reakční rychlost - doplnění

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

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



$$v = -\frac{1}{1} \frac{dn_{\text{N}_2}}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dn_{\text{NH}_3}}{dt}$$

Reakční rychlost - finále

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

$$v = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{\nu_C} \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{\nu_D} \frac{dn_D}{dt}$$

okamžitá reakční rychlost – **časový úbytek látkového množství reaktantu nebo přírůstek látkového množství produktu dělený příslušným stechiometrickým koeficientem**

Reakční rychlost – n vs. koncentrace

- je-li **objem konstantní**, 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**

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

Kinetická rovnice

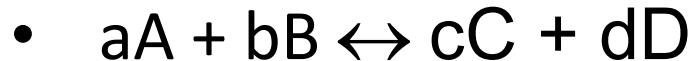
= vztah, který udává závislost reakční rychlosti na teplotě a na koncentracích jednotlivých látek (v některých případech i produktů)

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

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

Kinetická rovnice – dílčí reakční řády

obecně napsanou reakci



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

- 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 **stochiometrickými koeficienty!!!**
- **nelze** je ani **ztotožňovat s molekuláritou**

Určení dílčích reakčních řádů

Jak?

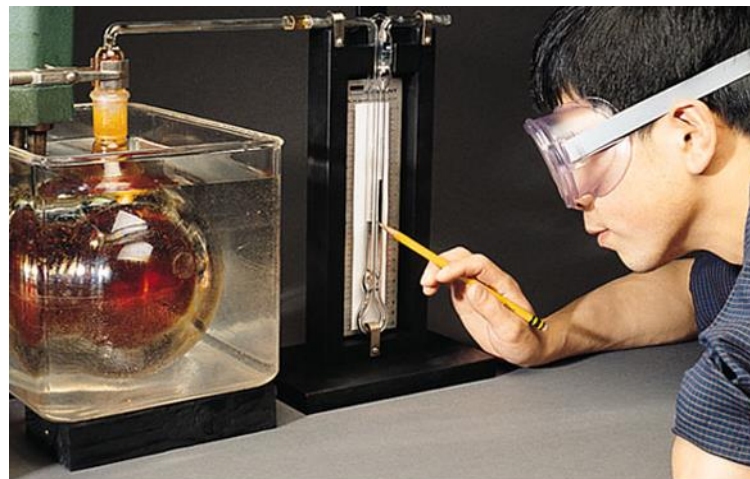
- Experimentálně!

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 rychlost reakce
– viz. cvičení

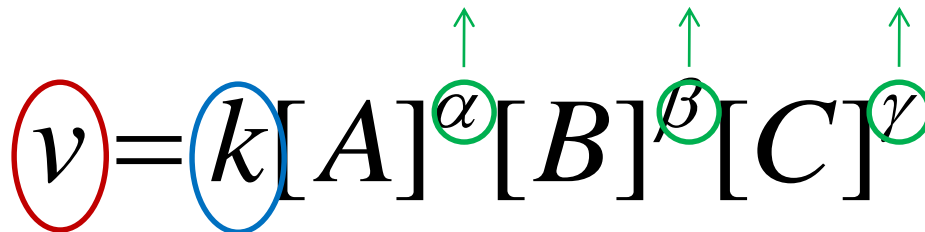


© McGraw-Hill Higher Education/Stephen Frisch, photographer

Celkový reakční řád

- $aA + bB + cC \rightarrow$ produkty

dílčí řády vůči A, B, C – určený experimentálně



rychlostní konstanta

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

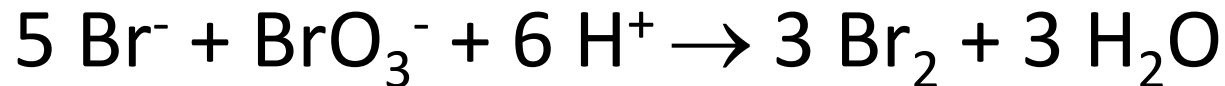
reakční rychlost

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

Matematika – integrace

Integrály, které budeme potřebovat:

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

$$\int_a^b \frac{1}{x} dx = \ln b - \ln a = \ln \frac{b}{a}$$

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

konkrétně pro x^{-2} :

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

Postupujeme –li „obráceně“ – t.j. derivujeme-li funkci $F(x)$ dostaneme funkci $f(x)$

$$\int f(x) dx = F(x) + konst$$

nebo-li

$$\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x}$$

$$\frac{d F(x)}{dx} = F(x)' = f(x)$$

$$\frac{d x^n}{dx} = n x^{n-1}$$

Reakce 1. řádu

rozklad látky A

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

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

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

A → produkty (např. radioaktivní rozpady)

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

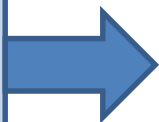
1. řád r=1



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

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

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

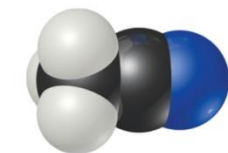


Závislost koncentrace výchozí látky na čase je vystižena přirozeným logaritmem.

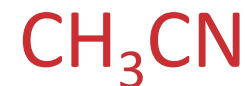
Reakce 1. řádu - poločas



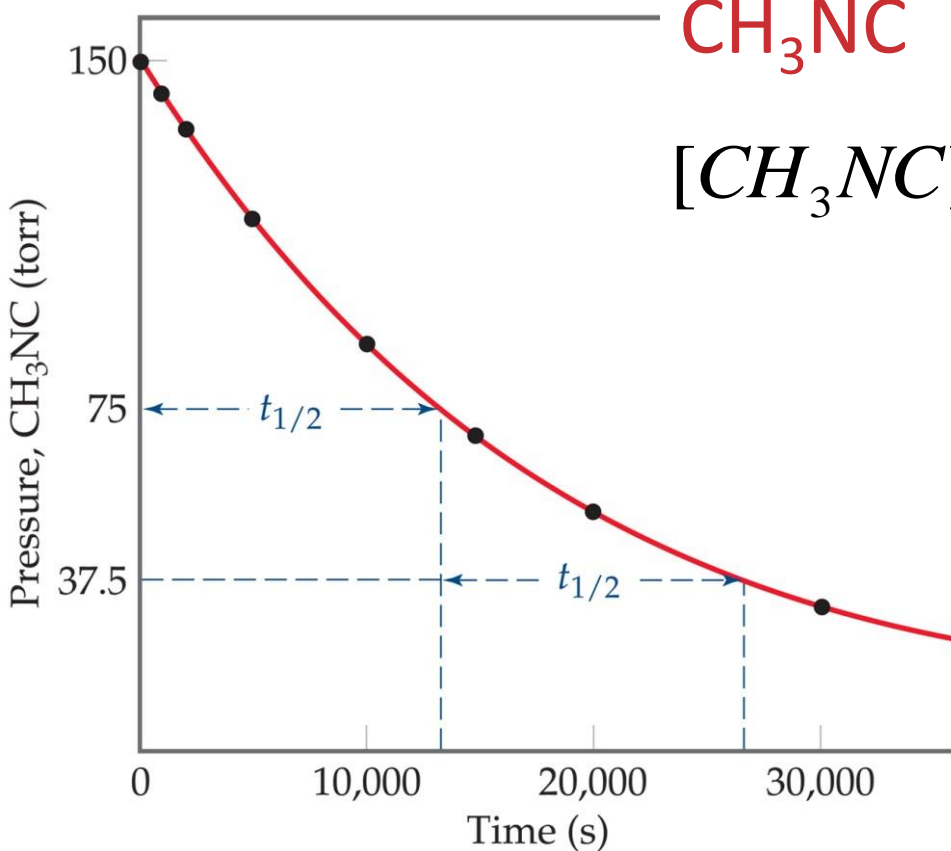
Methyl isonitrile



Acetonitrile



$$[\text{CH}_3\text{NC}] = [\text{CH}_3\text{NC}]_0 e^{-kt}$$



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 $[A]_0/2$

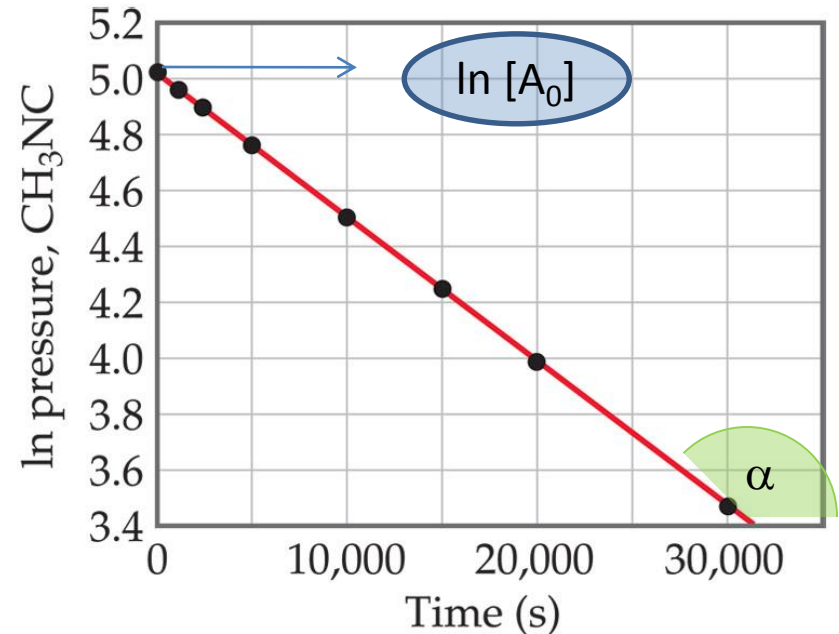
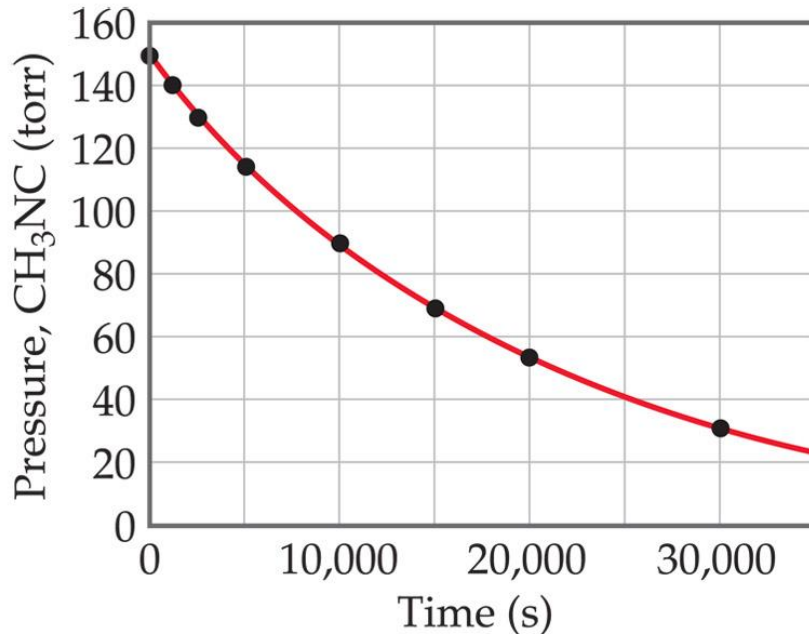
a dostaneme

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

poločas reakce 1.řádu nezávisí na koncentraci látky



Reakce 1. řádu – linearizace



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

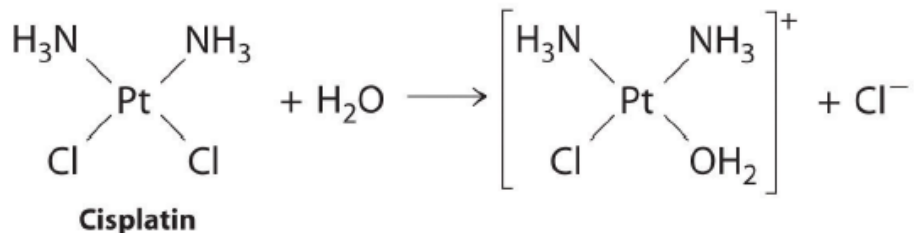
úsek = ln [A₀]

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

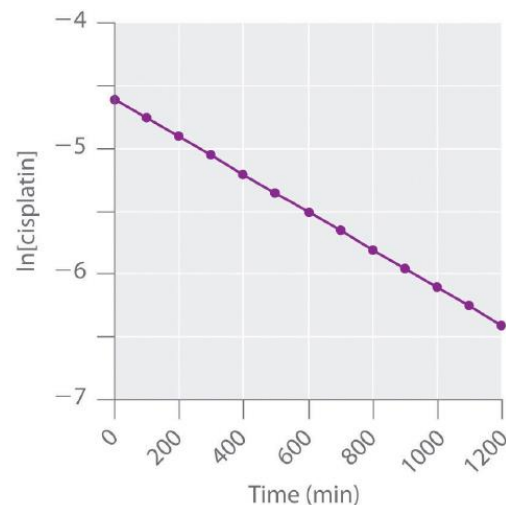
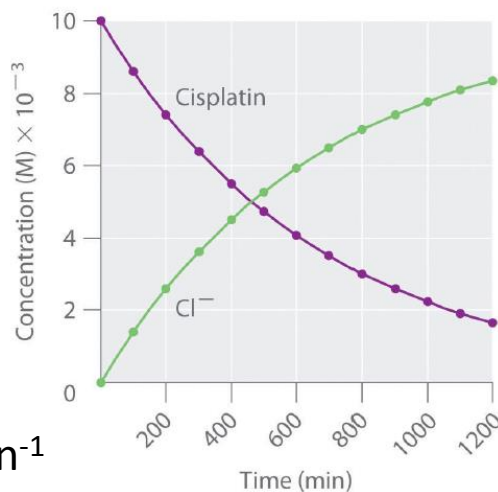
$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

směrnice = tg α = - k

Reakce 1. řádu – příklad z biologie



- cisplatina je první „anorganické“ protinádorové léčivo – je schopna dosáhnout úplné remise u relativně vzácných, ale smrtelných nádorů reprodukčních orgánů u mladých lidí
- hydrolyza cisplatin je důležitá – léčivem se stává až tehdy, je-li alespoň jeden Cl nahrazen H₂O. Poté reaguje s DNA a zabraňuje dělení buněk a růstu nádorů



25°C, pH=7, $k=1,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

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

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

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

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

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

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

konkrétně pro x^{-2} :

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

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

2. řád r=2

Reakce 2. řádu - poločas

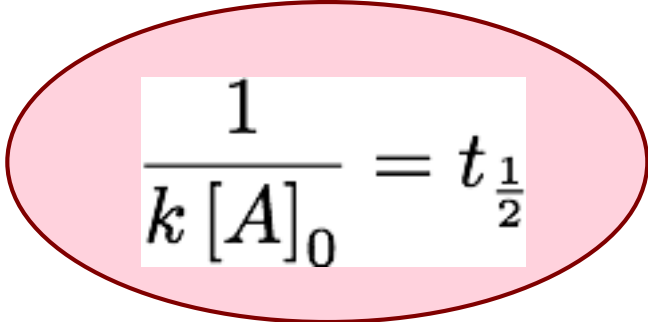
pro výpočet poločasu reakce opět za **[A]** dosadíme hodnotu **[A]₀/2**

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

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

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

a dostaneme:

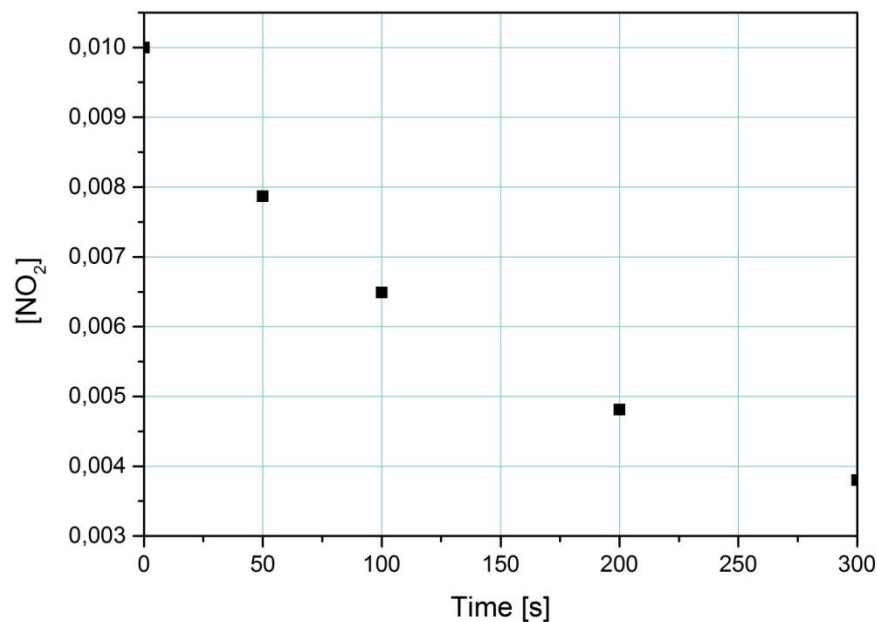

$$\frac{1}{k [A]_0} = t_{\frac{1}{2}}$$

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

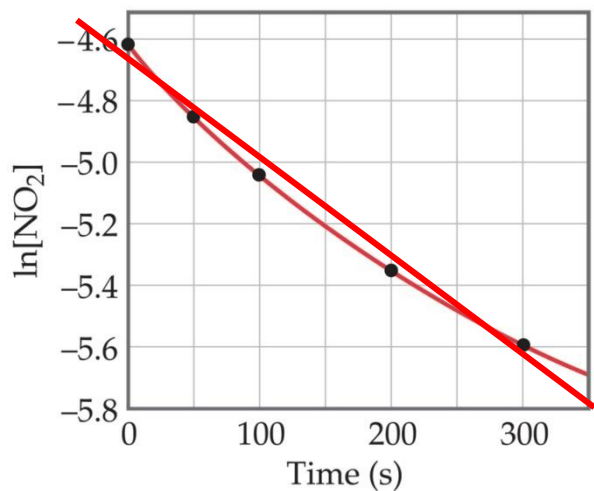


čím proložit?

Reakce 2. řádu – linearizace

1. řád ?

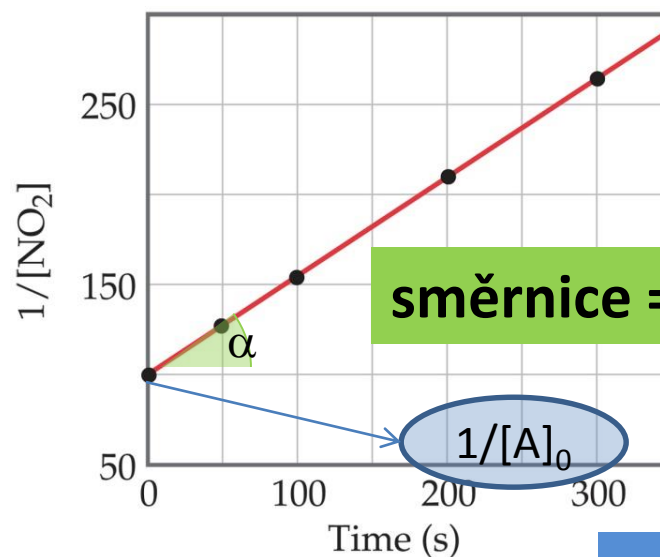
$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$



Fit nesedí.

2. řád ?

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



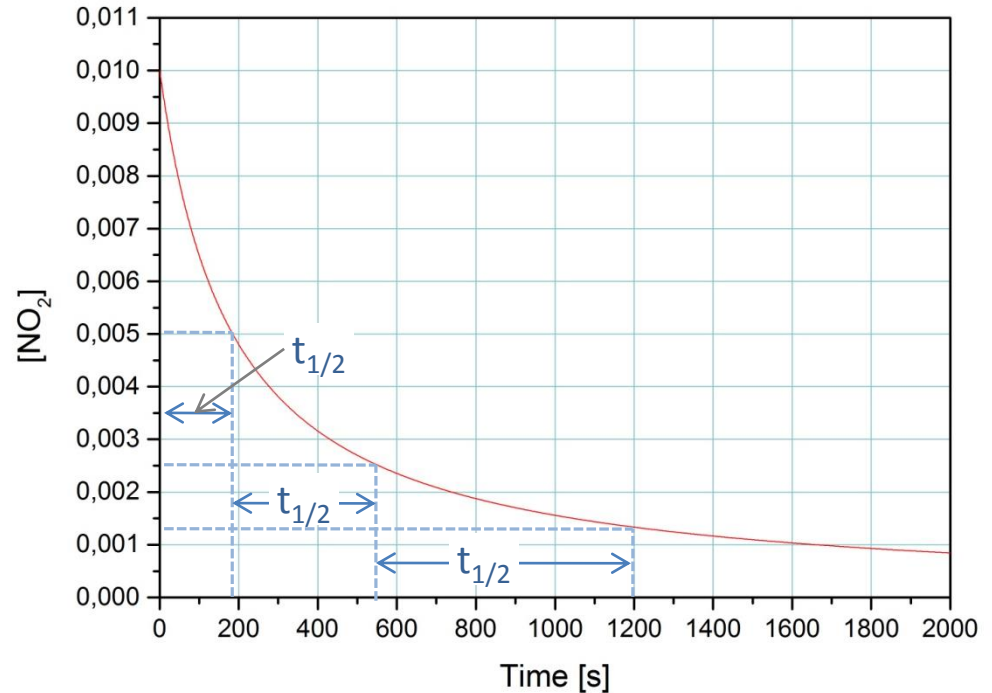
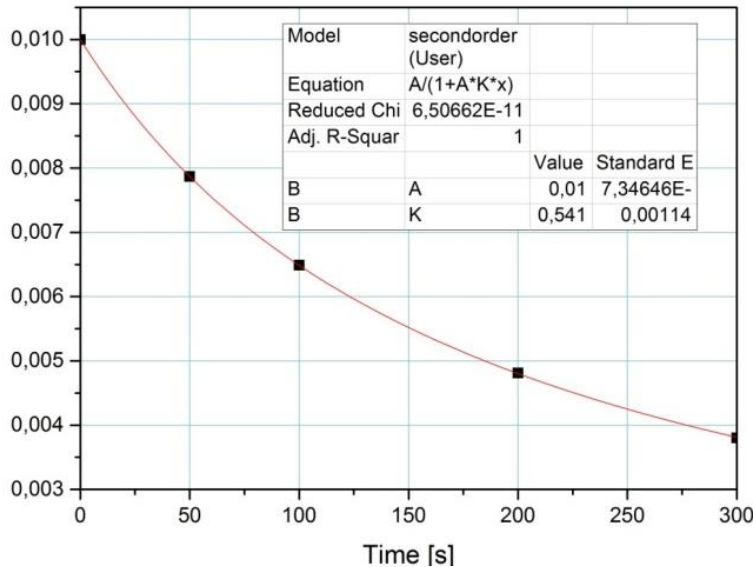
směrnice = $\text{tg } \alpha = k$

$\frac{1}{[A]_0}$

úsek = $\frac{1}{[A]_0}$

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

Reakce 2. řádu - závěr



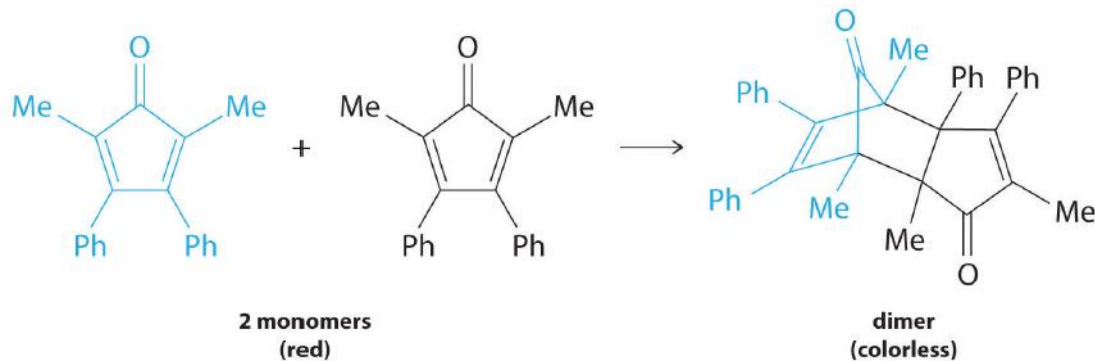
$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 kt}$$

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

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

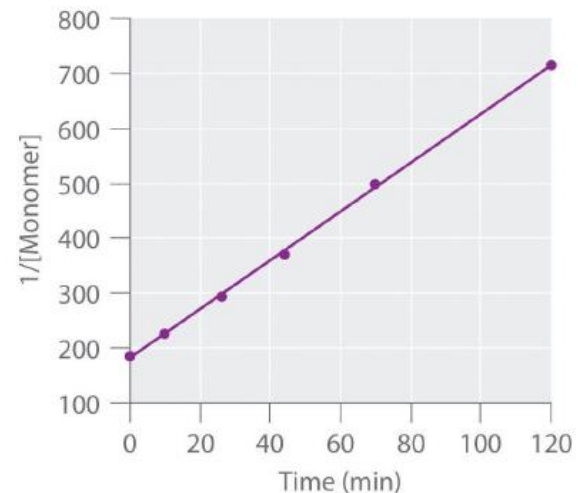
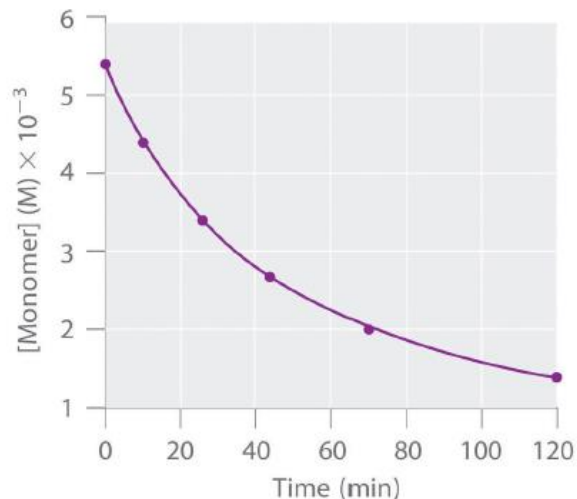
Poločas se v průběhu reakce mění !

Příklad reakce 2. řádu



- dimerizace 2,5-dimethyl-3,4-diphenylcyclopentadienonu
- reakci lze zapsat: $2A \rightarrow \text{produkt}$
- 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 rychlost nezávisí na čase, reakce probíhá konstantní rychlostí

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

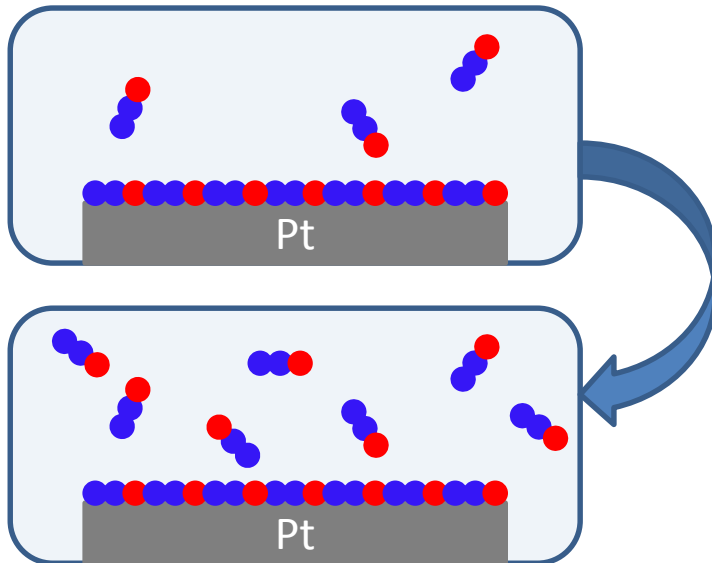
po integraci dostaneme:

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

Nultý řád najdme u velmi pomalých reakcí, při kterých se prakticky nemění koncentrace reaktantů.

0. řád - příklad

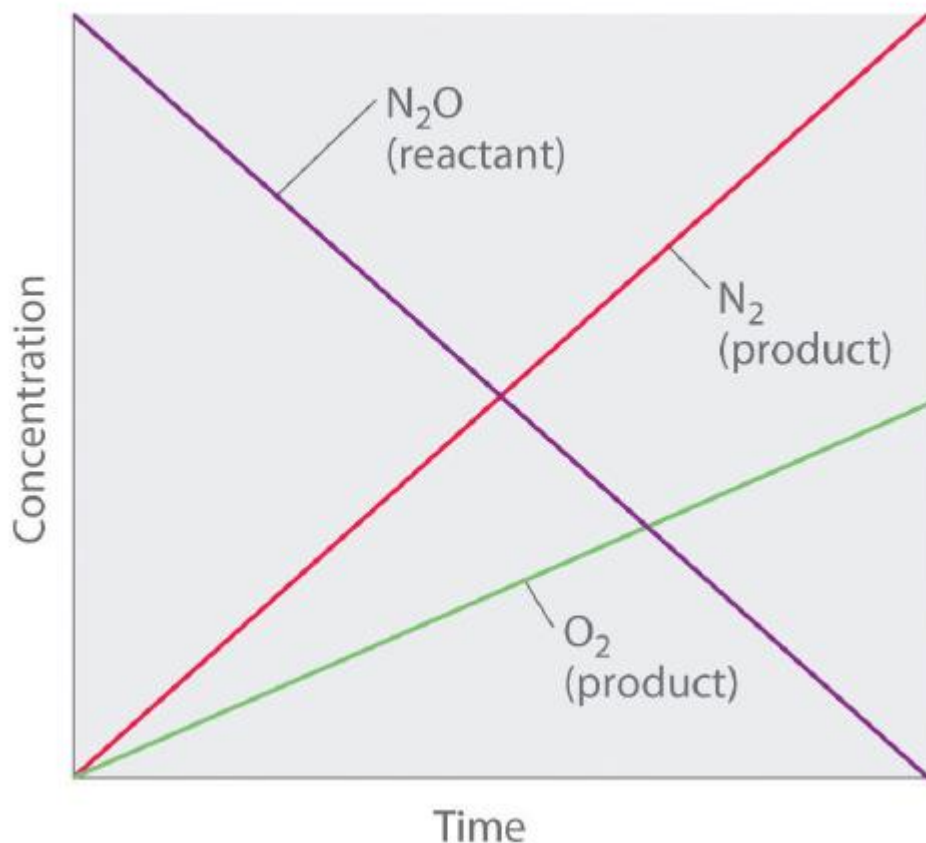
Ačkoli většina reakcí majících pouze 1 výchozí látku jsou reakce 1. nebo 2. řádu, existují mezi nimi i reakce 0. řádu (a jsou poměrně běžné) – příkladem je reakce probíhající za vysokých teplot na povrchu Pt (rychlost je dána velikostí povrchu):



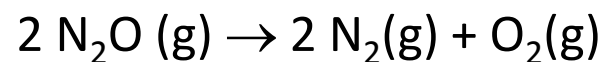
Povrch platiny je zcela pokryt N₂O molekulami.

Zvýšení koncentrace N₂O v soustavě tedy nemá vliv na rychlost reakce, protože dochází k rozkladu pouze těch molekul, které jsou na povrchu platiny.

0. řád - příklad

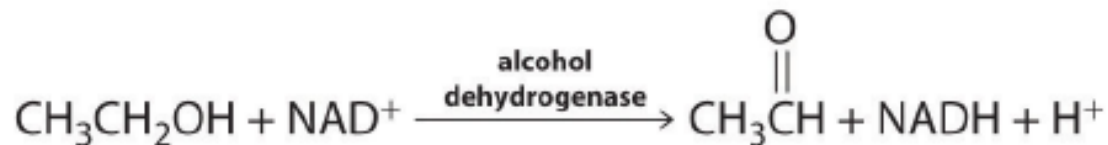


Jestliže je závislost koncentrace reaktantů na čase lineární, jedná se o reakci nultého řádu.

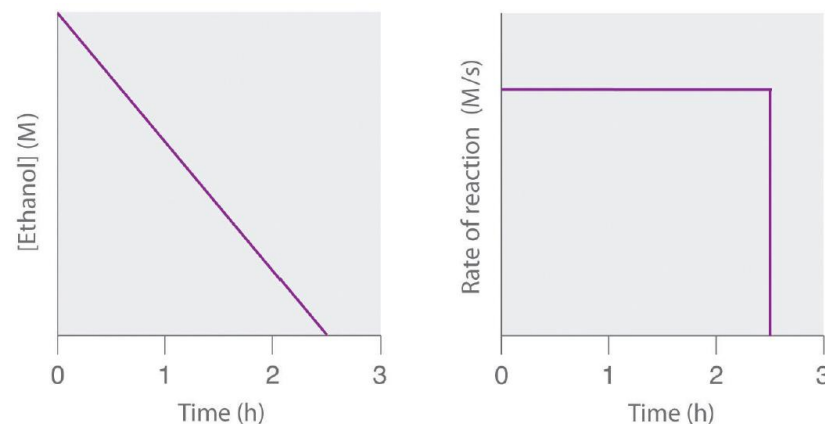


$$\text{rate} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}]}{\Delta t} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} \right) = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = k[\text{N}_2\text{O}]^0 = k$$

0. řád – příklad z biologie

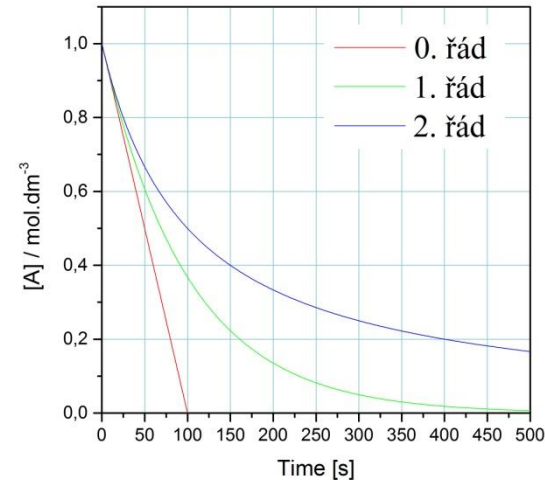
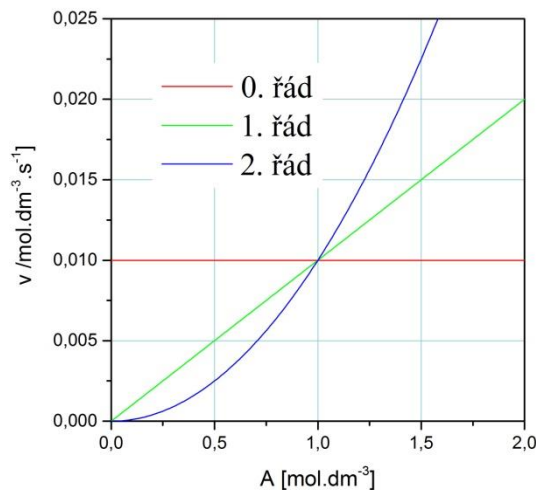


- oxidace ethanolu na acetaldehyd v játrech pomocí enzymu alkoholdehydrogenázy
- při vysokých koncentracích alkoholu jde o reakci 0. řádu
- koncentrace alkoholu klesá konstantní rychlostí dokud nedosáhne nuly
- rychlost je u různých lidí různá – vliv má hmotnost člověka, množství enzymu



1. V případě reakcí 0. řádu, rychlost reakce nezávisí na koncentraci reaktantů.
2. Lineární závislost 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	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 \cdot k}$

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

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

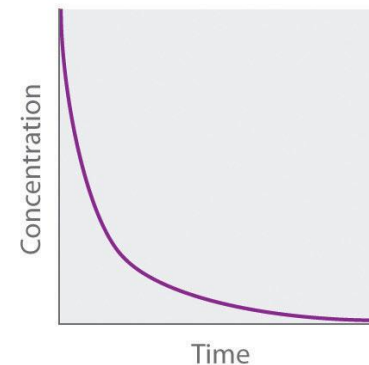
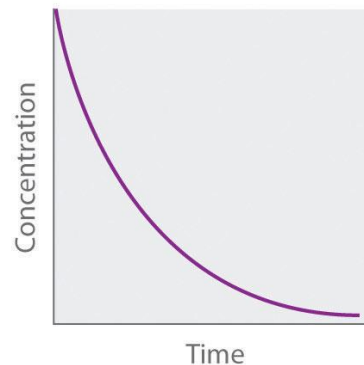
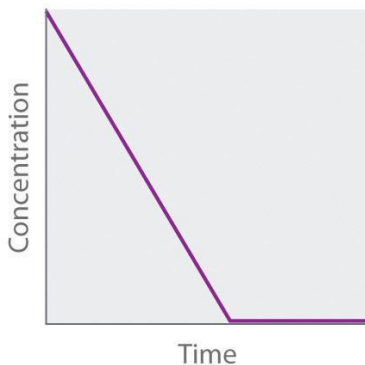
- V případě použití **relativních koncentrací** je rychlostní konstanta s^{-1} a jednotka rychlosti také s^{-1} .

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**

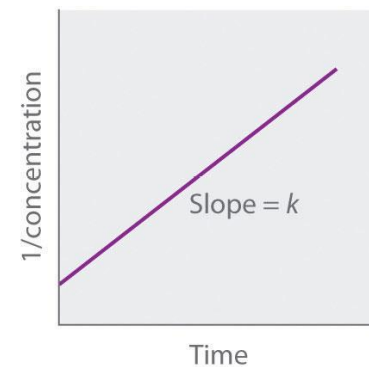
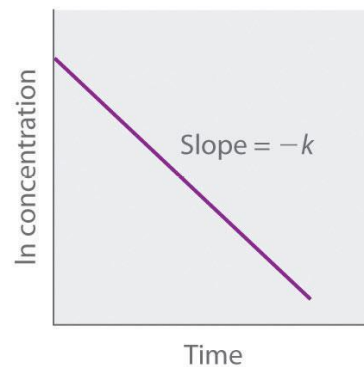
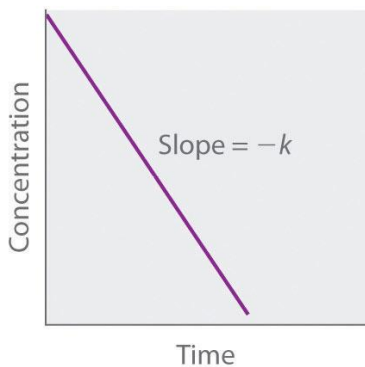
$$[A] = [A]_0 - kt$$

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

or

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

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

Straight-line plot to determine rate constant

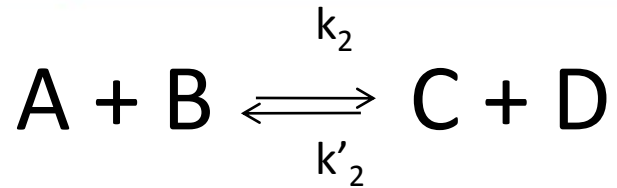
	Zeroth Order	First Order	Second Order																								
Differential rate law	Rate = $-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k$	Rate = $-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]$	Rate = $-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^2$																								
Relative rate vs. concentration	<table border="1"> <thead> <tr>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

Reakce simultánní

Reakce simultánní:

- 1) zvratné
- 2) následné
- 3) bočné

Reakce zvrtné



- výsledná rychlost:

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

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

$$v_A = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right) = \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2 - k'_2x^2$$

Reakce zvratné- pokračování

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

$$\vec{v}_A = \vec{v}_A$$

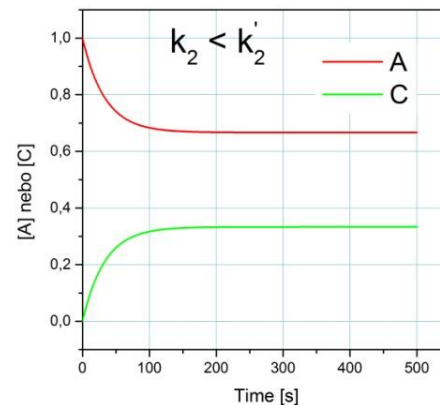
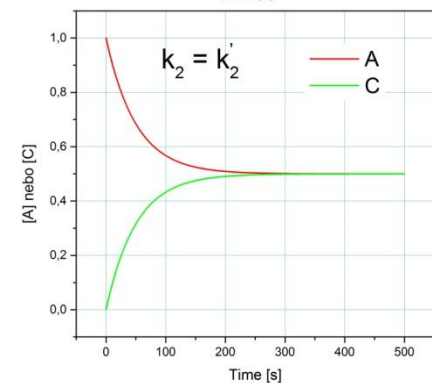
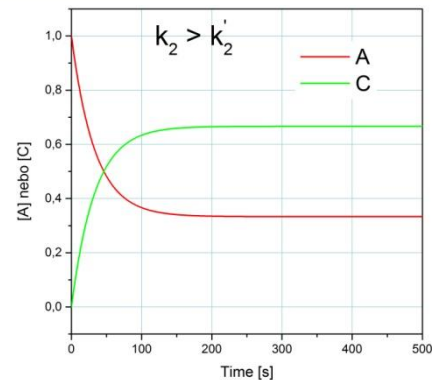
$$k_2(a-x)_{rov}^2 = k'_2 x_{rov}^2$$

$$[A]_{rov} = [B]_{rov} = (a-x)_{rov}$$

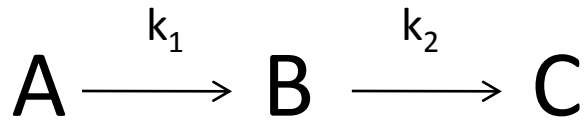
$$[C]_{rov} = [D]_{rov} = x_{rov}$$

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

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



Reakce následné



$$[A]_0 = a$$

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

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

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

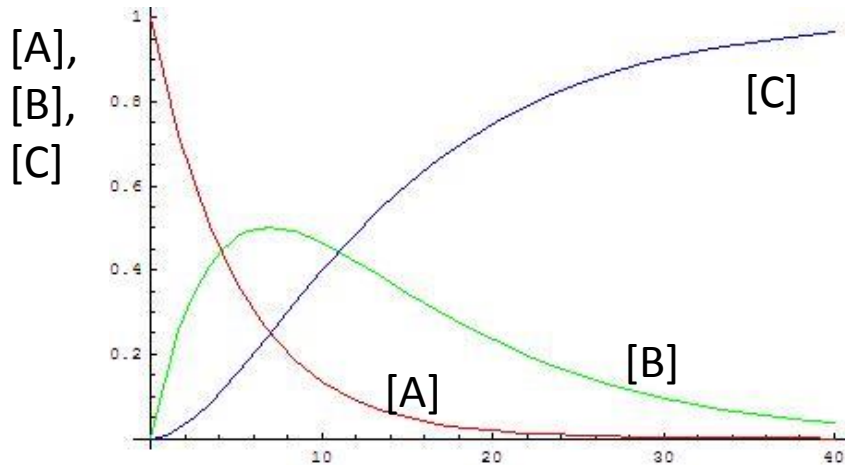
x_1 - koncentrační **úbytek** látky A

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

x_2 - koncentrační **přírůstek** látky C

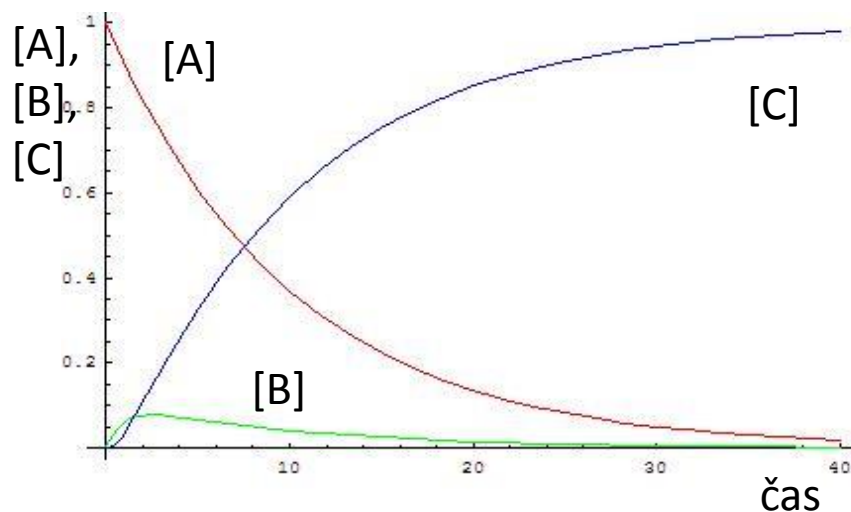
$$\frac{dx_2}{dt} = k_2(x_1 - x_2)$$

Reakce následné - pokračování



$$k_1 \cong k_2$$

meziprodukt B je málo reaktivní, není problém jej odhalit

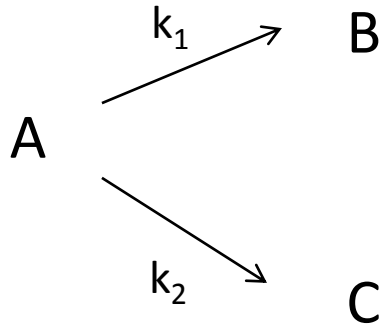


$$k_1 \ll k_2$$

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)



$$[A]_0 = a$$

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

x_1 - koncentrační přírůstek látky B

x_2 - koncentrační přírůstek látky C

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

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

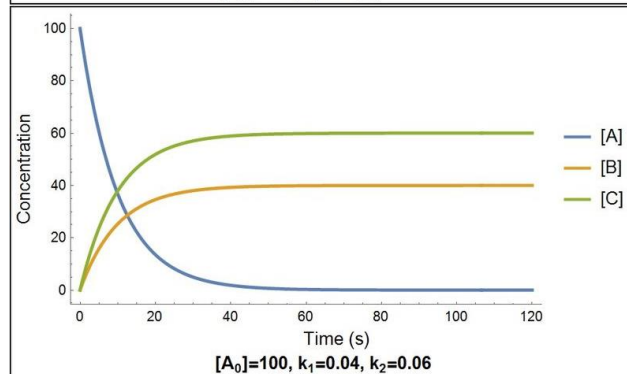
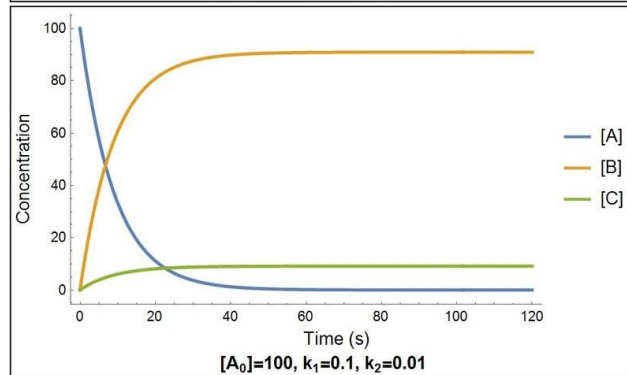
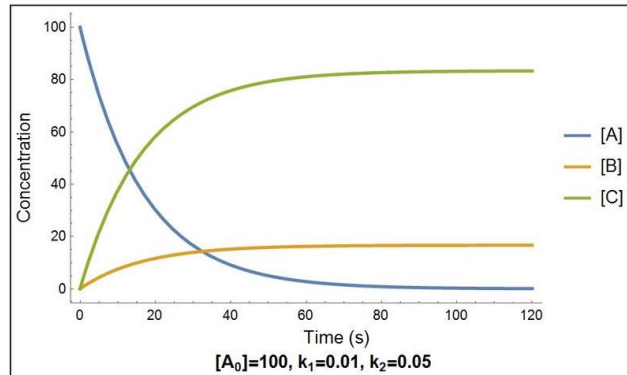
$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A]$$

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

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

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

Reakce bočné - pokračování



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

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

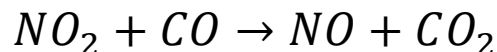


$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2}$$

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

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:

$$v = k[NO_2][CO]$$

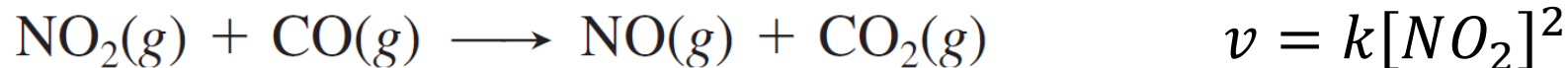
- z experimentálních dat (metoda počátečních rychlostí – viz cvičení)
ale vyplývá návrh rychlostní rovnice:

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

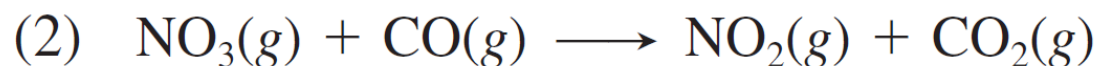
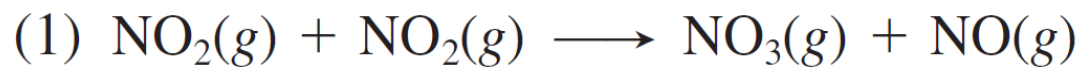
$$v = k[NO_2]^2[CO]^0 = k[NO_2]^2$$

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

Příklad – použití chemické kinetiky pro objasnění reakčního mechanismu II.



- navržený mechanismus:



pomalá reakce, krok určující rychlost reakce

rychlá reakce

$$v_1 = k_1[\text{NO}_2]^2$$
$$v_2 = k_2[\text{NO}_3][\text{CO}]$$

Několik poznámek:

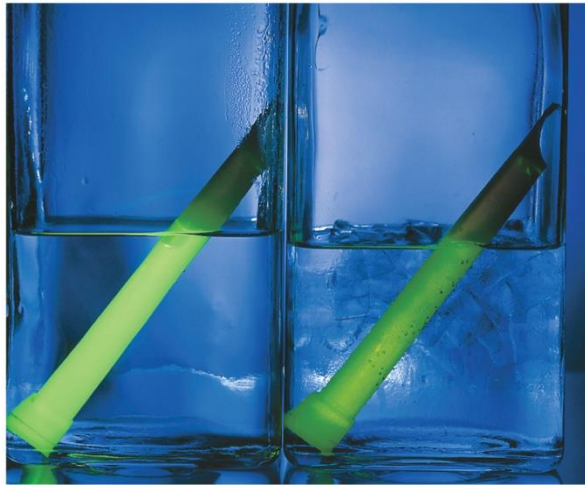
- jestliže $k=k_1$, pak rychlostní rovnice reakce (1) je identická s rychlostní rovnicí celkové reakce
- protože je rovnice (1) pomalá a (2) velmi rychlá, je koncentrace NO_3 velmi nízká (co vznikne, to se ihned rozloží – viz. následné reakce)
- koncentrace CO se neprojeví v rychlostní rovnici (dílčí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

Reakční mechanismus

Návrh reakčního mechanismu – co musí splňovat:

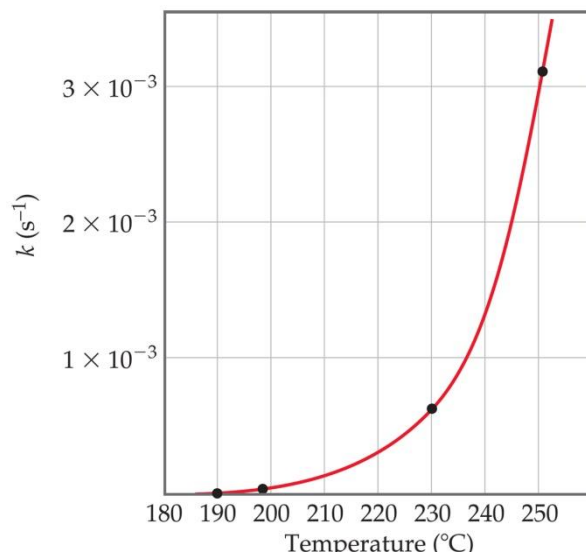
1. jednotlivé kroky představují *elementární reakce*, které musí v souhrnu poskytnout celkovou (*sumární*) reakci
2. elementární reakce musí dávat *smysl* – tj. obvykle zahrnovat mono- či bimolekulární reakce
3. navržený mechanismus musí *souhlasit s rychlostní rovnicí*

Závislost reakční rychlosti na teplotě



Higher temperature

Lower temperature



- Reakční rychlost elementárních reakcí a naprosté většiny jednoduchých reakcí **se s teplotou zvyšuje, rychlostní konstanta je funkcí teploty**
- van't Hoffovo pravidlo = při zvýšení teploty systému o 10 °C se rychlost reakce zvýší 1,5 až 3 krát.
- U reakcí se složitým mechanismem (vratné, bočné, atd.) se rychlost reakce může s teplotou i snižovat (anti-Arrheniovské reakce – enzymatické reakce, polymerizace...).
- U „fyzikálních“ reakcí může být vliv teploty nulový (atomový rozpad) nebo velmi malý (difuzí řízené reakce).

Závislost reakční rychlosti na teplotě

- rychlostní konstanta je závislá na teplotě

$$\ln k = \ln A - \frac{B}{T} \quad \text{A a B – empirické konstanty}$$

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

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

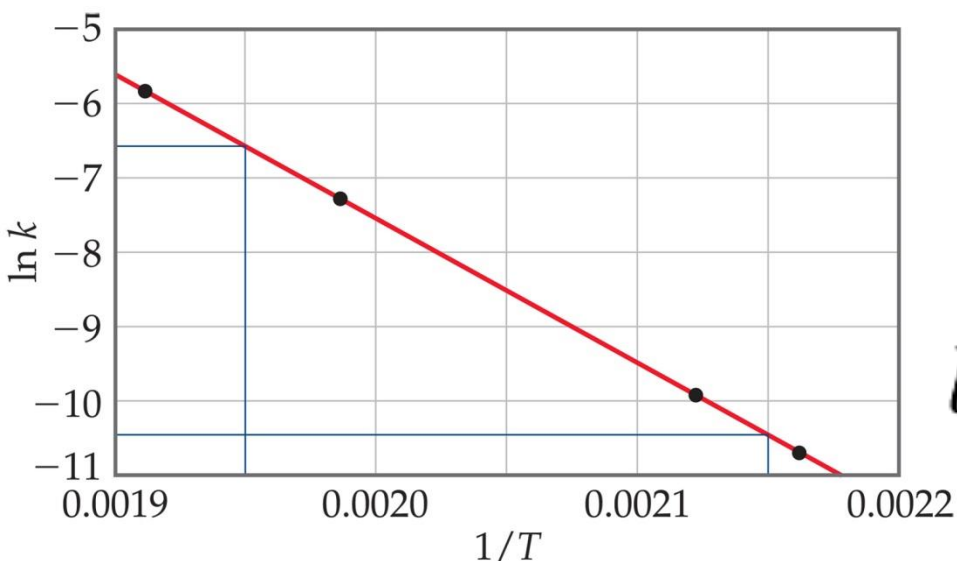
A – Arrheniův předexponenciální faktor

E_A – aktivační energie **JEDNOTKA?**

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

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

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. $1/T$.

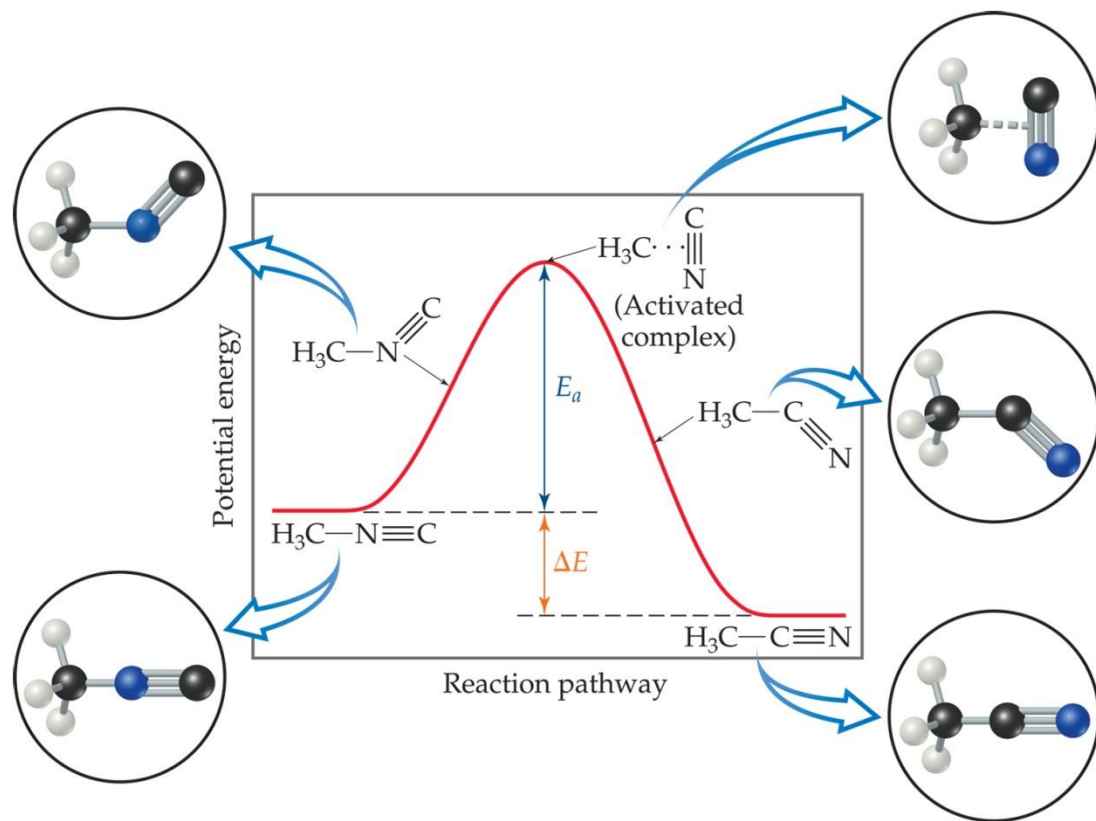
Aktivační energie

- 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**.



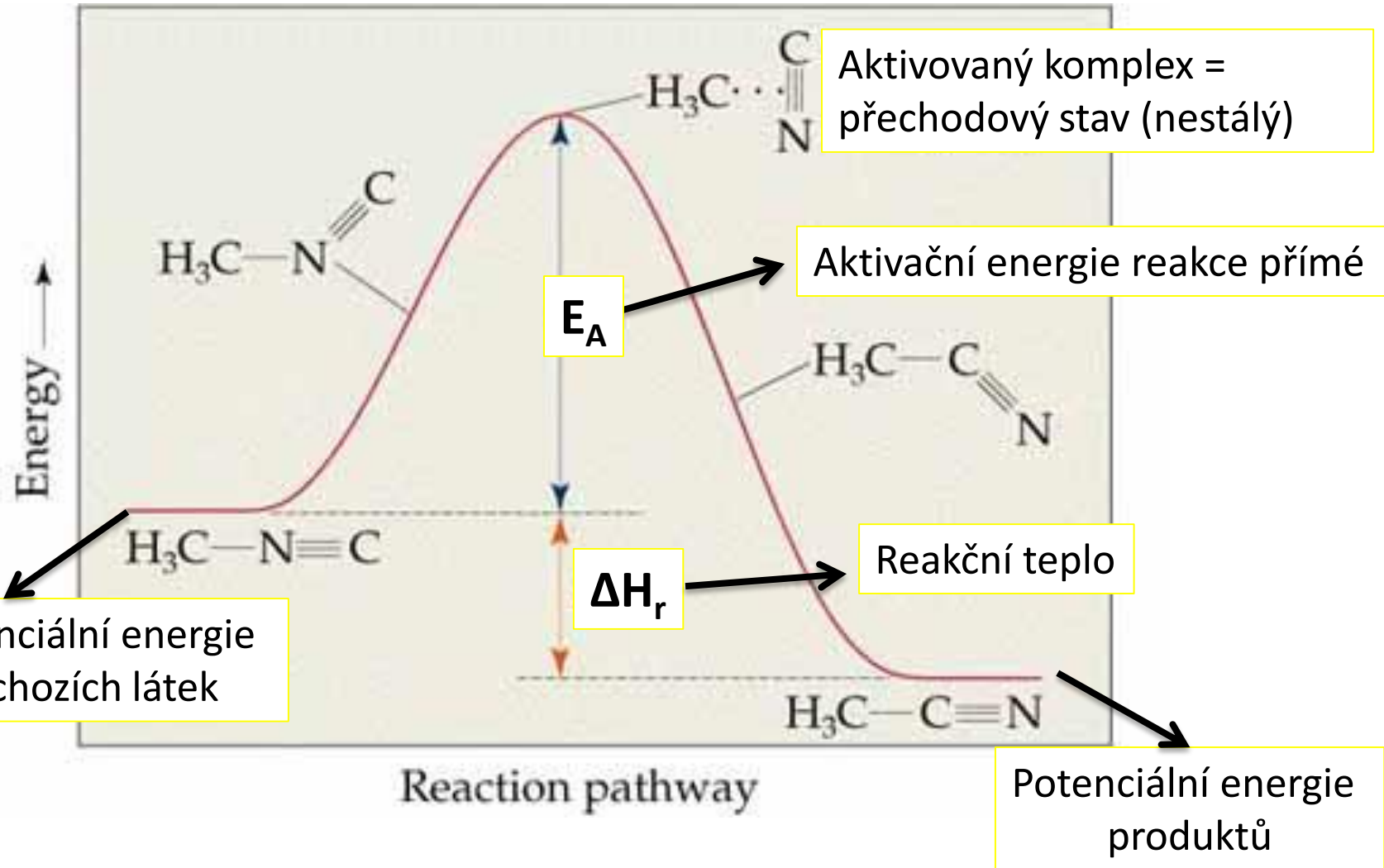
Aktivační energie – reakční koordináta

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

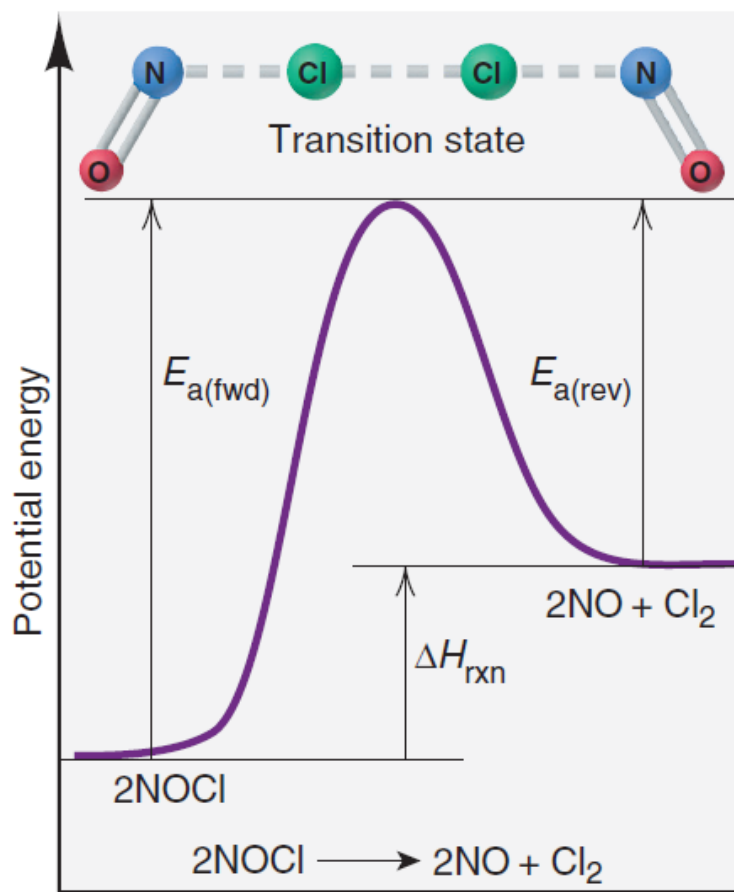


Příklad – přesmyk methyl isonitrilu na acetonitril

Reakční koordináta

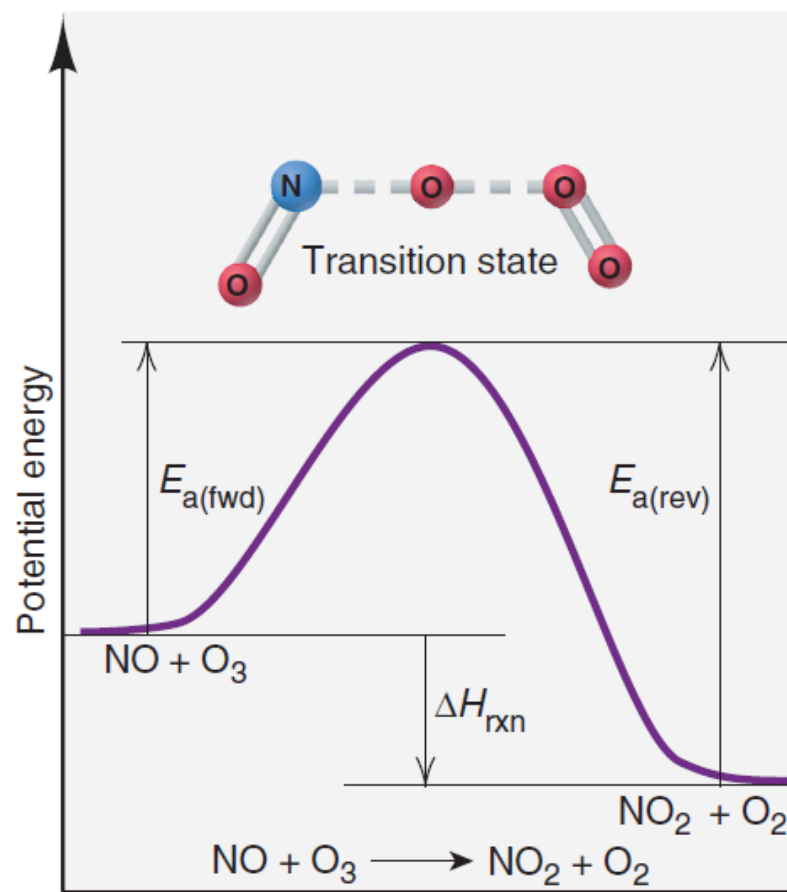


Reakce endotermická vs. exotermická



A

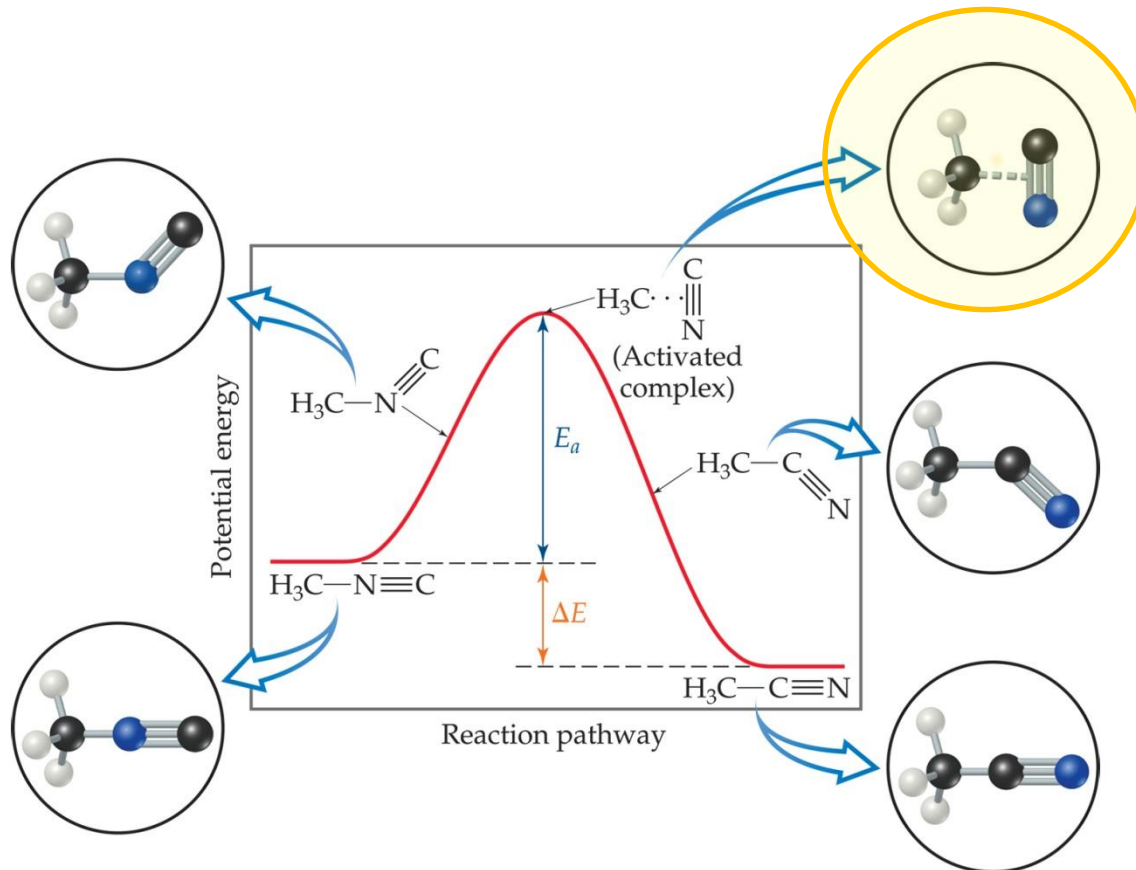
endotermická reakce



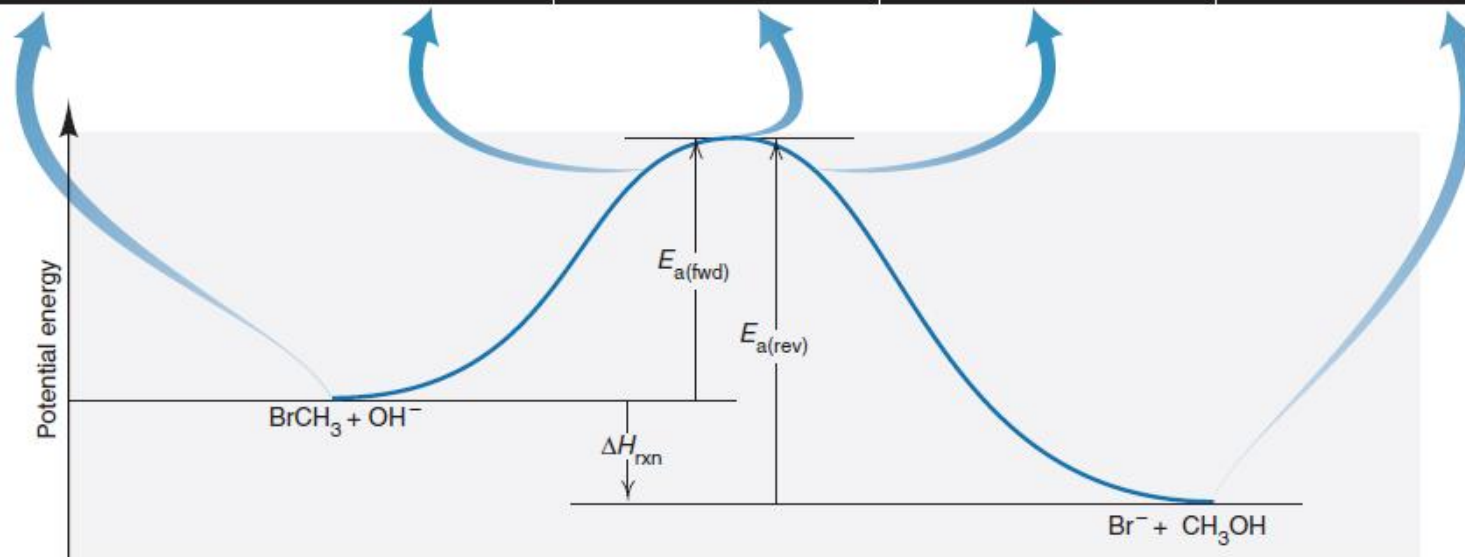
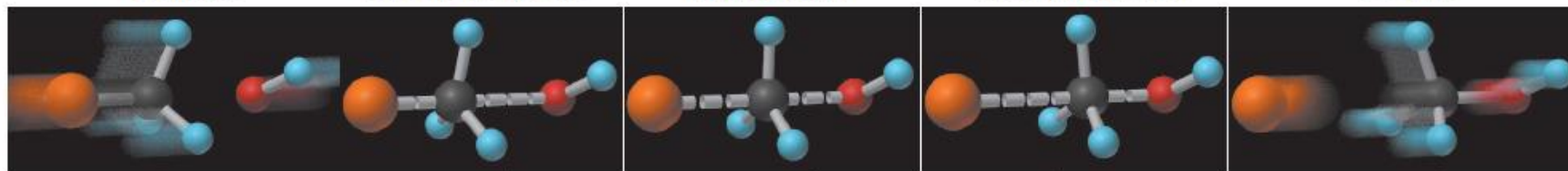
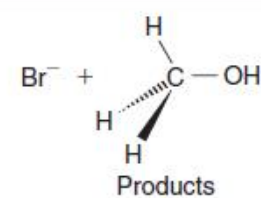
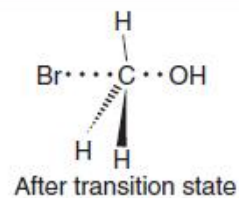
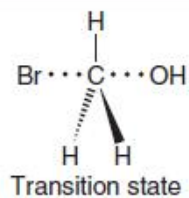
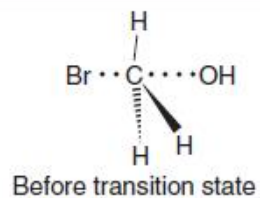
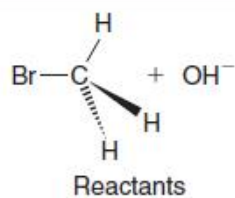
B

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

$$k_2 = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$$

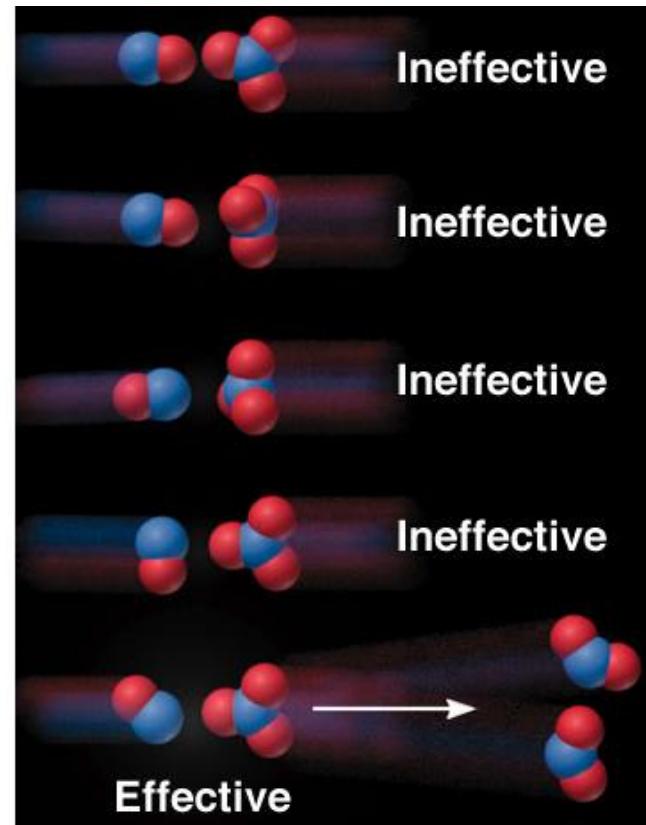
$$k_2 = Ze^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Srovnání srážkové teorie a Arrheniova vztahu pro bimolekulární reakce:

Z srážkový faktor

Z = A jen pro nejjednodušší reakce

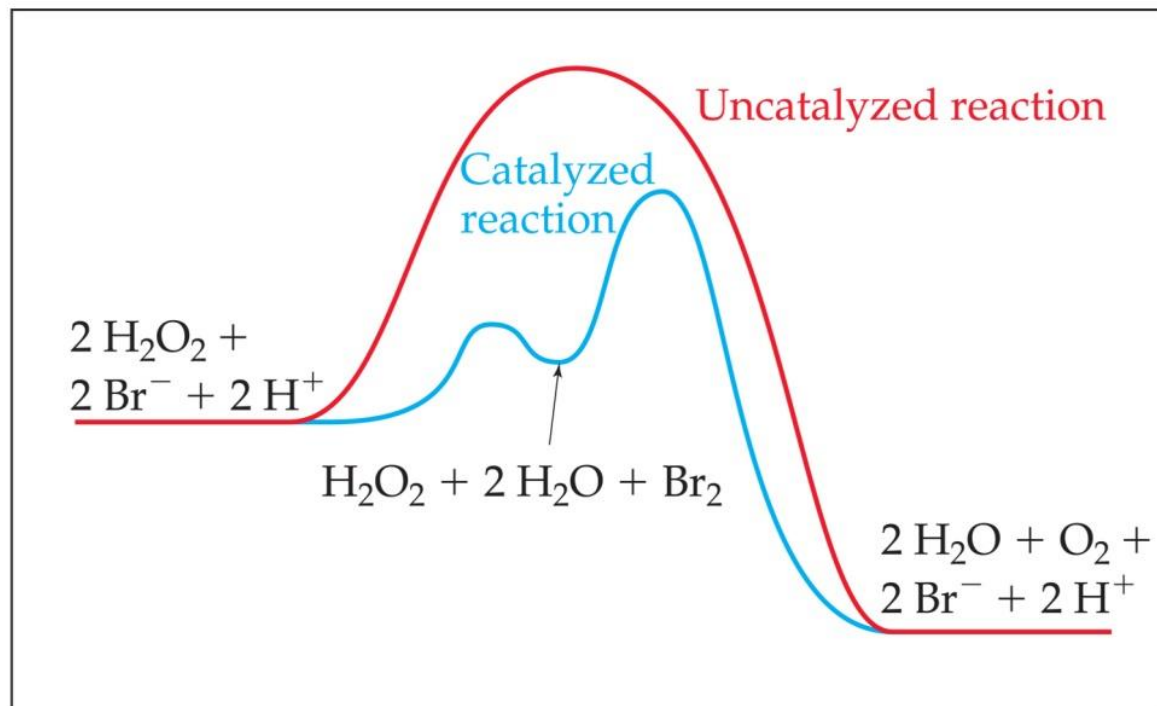
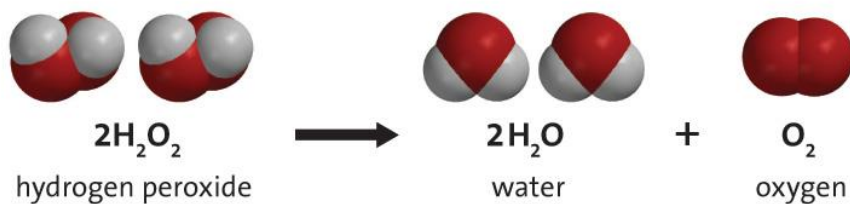
A = Z.P P sterický faktor



Katalýza

- **Katalyzátor** je látka, která mění reakční rychlost chemické reakce, 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 (urychluje 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



Reaction pathway

Enzymy



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

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

$$v_2 = k_2[ES]$$

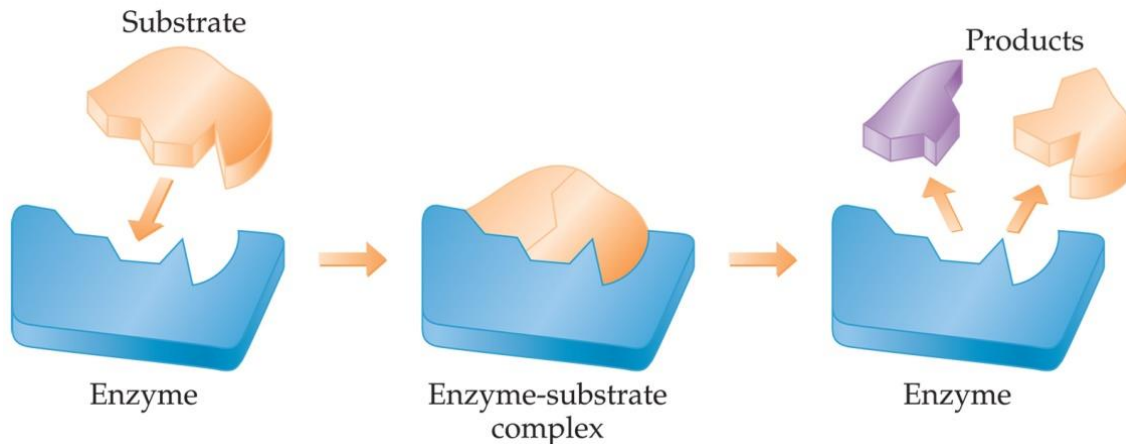
reakce 1 a -1 jsou rychlé – rychle se ustanovuje rovnováha
krok ovlivňující rychlost reakce je č. 2 – ta je pomalá

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

rychle ustanovená rovnováha: $v_1 = v_{-1}$

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

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



Enzymy – 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 $K_M \ll [S]$

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

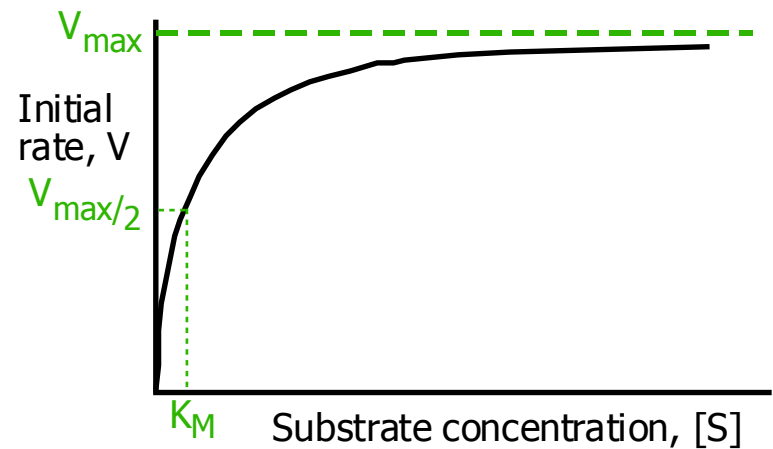
Enzymy – dokončení

rovnice
Michaelis-Mentenové

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

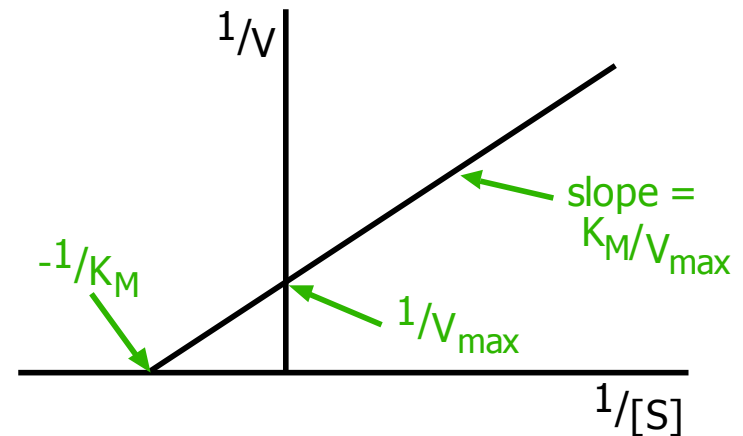
kde

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

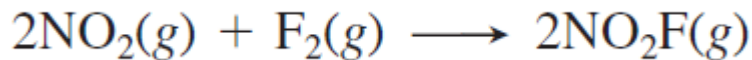


linearizovaný tvar:

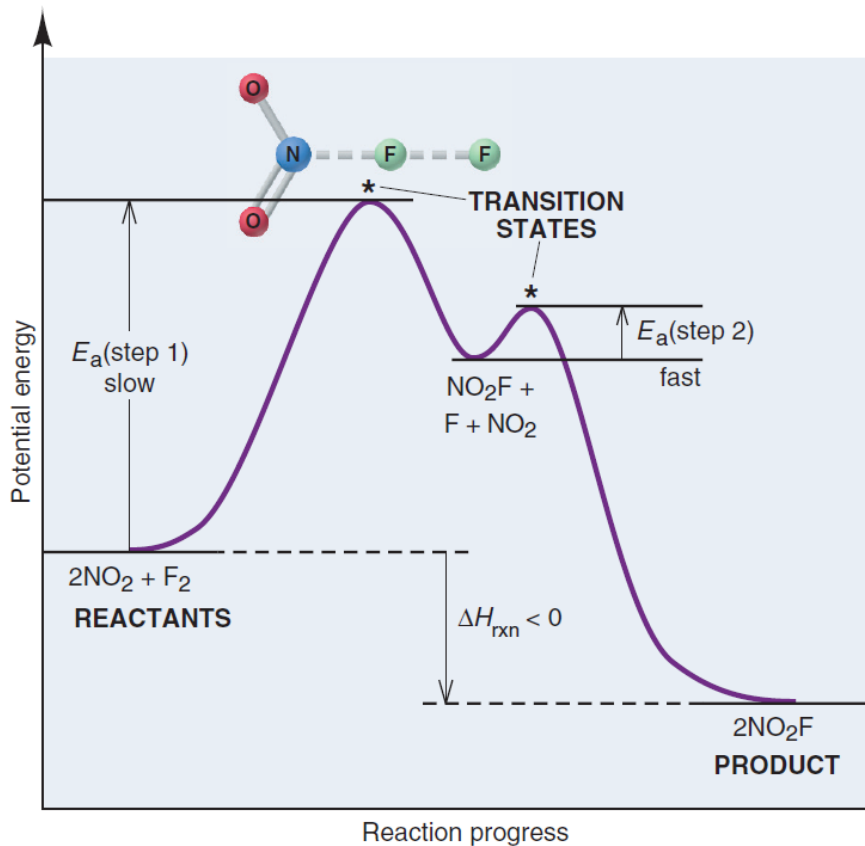
$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{\max}}$$



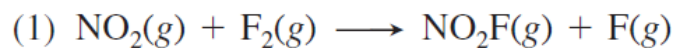
Aktivační energie, reakční mechanismus, krok určující rychlost reakce



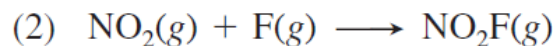
$$\text{Rate} = k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$$



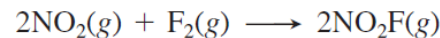
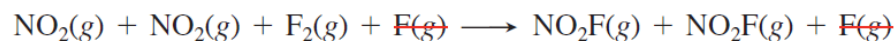
navržený mechanismus:



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 NO_2 není zahrnuta v rychlostní rovnici, neboť vstupuje do reakce až po kroku určujícím rychlost reakce
- každý reakční krok má svůj aktivovaný komplex (transition state)

- první krok je pomalý – určuje reakční rychlost – 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 exotermická



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