

Chemická kinetika

Chemická reakce: *děj mezi jednotlivými atomy a molekulami, při kterých zanikají některé vazby v molekulách výchozích látek a jsou nahrazovány vazbami v molekulách nově vznikajících látek.*

Chemické změny probíhající na úrovni atomárně molekulové nazýváme reakční mechanismus.

Dělení chemických reakcí:

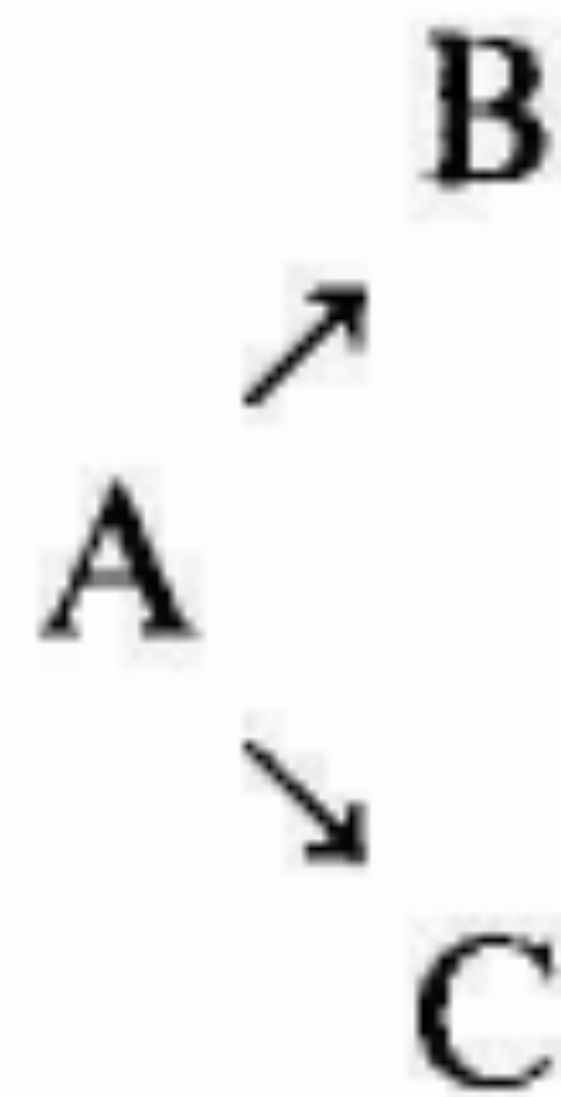
Podle:

- ❖ fáze: v jedné fázi **homogenní**; na styku dvou fází se nazývají **heterogenní** (transport)
- ❖ částic, které se reakce účastní: **molekulové, iontové a radikálové**
- ❖ částice se při reakci přenáší: **redukčně-oxidační** (přenos elektronů), **reakce acidobazické** (přenos protonů H^+) nebo **reakce koordinační** (přenos atomů či atomových skupin)
- ❖ mechanismu: **substituční (vytěsňovací)** — na témže atomu se jedna vazba přeruší a jiná vytvoří; **adiční (skladné)** — sloučí se dvě nebo více částic v jednu, aniž se jiné částice odštěpí; **eliminační (rozkladné)** — jedna složitější částice se štěpí na dvě nebo více jednodušších částic; **konverze (podvojně rozklady)** dvě složitější částice si navzájem vymění některé své části
- ❖ kinetiky: **izolované a simultánní (současné).**

Simultánní reakce můžeme dělit do tří základních typů:

➤ reakce vratné : A \rightleftharpoons B

➤ reakce bočné:



➤ reakce následné: A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D

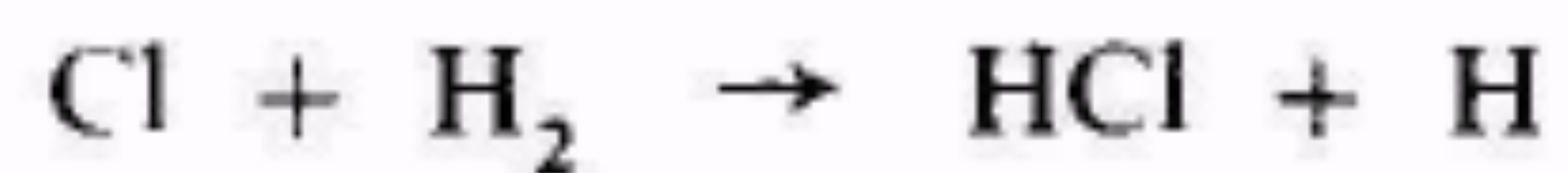
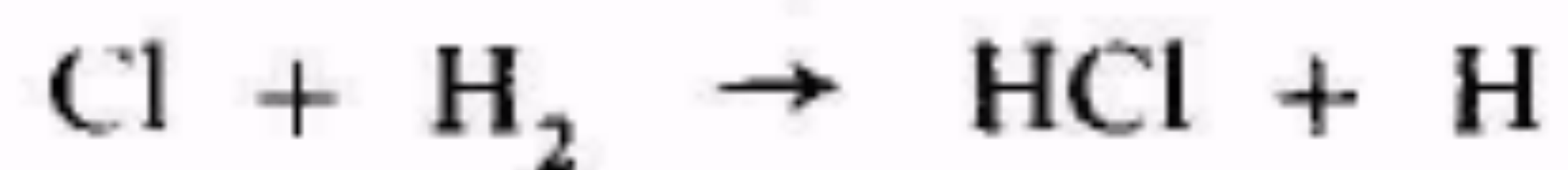
(reakce řetězové)

Příklad řetězové reakce:

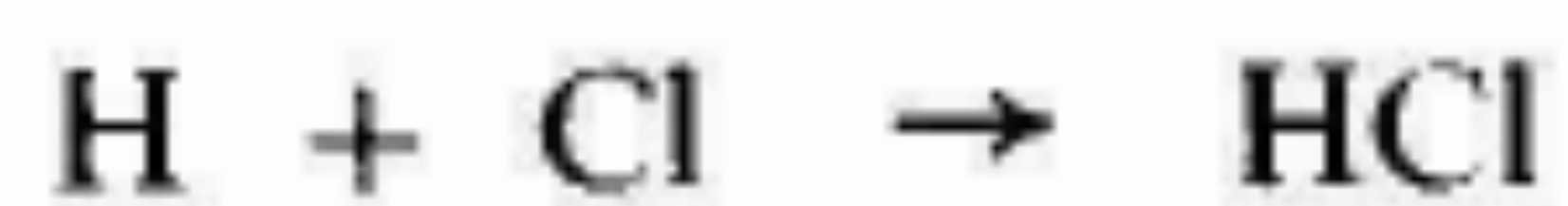
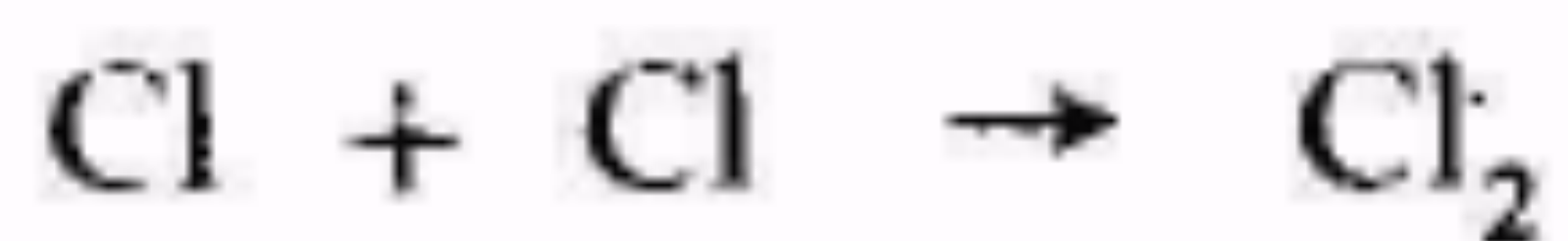
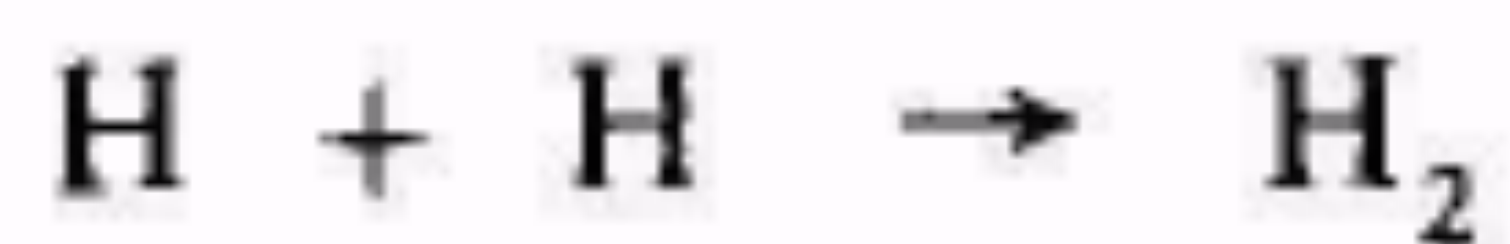
Fáze: iniciace



propagace



terminace

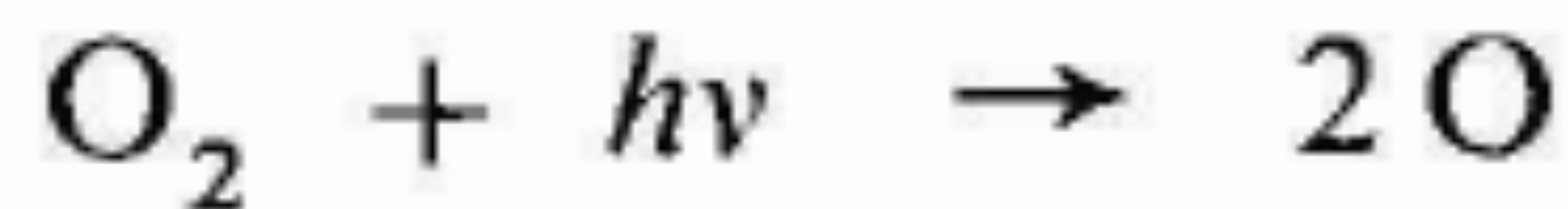


Fotochemické reakce:

Primární fotochemický ději - fotodisociace molekuly nebo přechodu molekuly do fotoaktivovaného stavu po absorpci fotonu o vhodné vlnové délce;
následný **sekundární děj** - počet přeměněných molekul se nemusí rovnat počtu absorbovaných fotonů.

Charakteristikou fotochemických reakcí je **kvantový výtěžek** reakce, daný poměrem počtu chemicky přeměněných molekul k počtu absorbovaných fotonů.

Ozáříme-li ultrafialovým zářením kyslík, tvoří se ozón. Po primární fotodisociaci molekuly kyslíku:

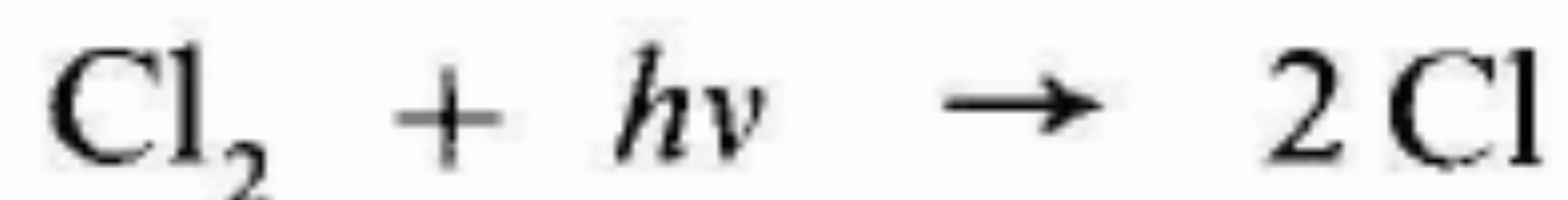


vzniká sekundární reakcí ozón:

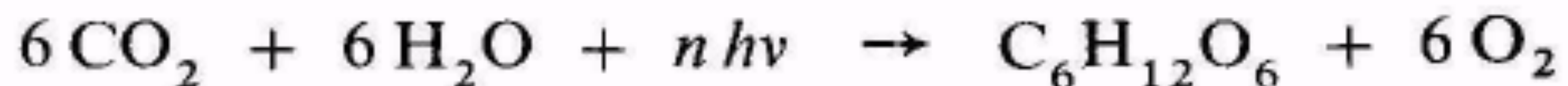


Kvantový výtěžek $\Phi = 2$.

Kvantový výtěžek (řádově 10^5) je při syntéze chlorovodíku z prvků (iniciace reakce je vyvolána fotodisociací molekuly chloru po ozáření světlem o vlnové délce okolo 400 nm:



Nejdůležitější fotochemickou reakcí v živé přírodě je **fotosyntéza**. Z oxidu uhličitého a vody vzniká cukr a kyslík. Lze ji vystihnout sumární rovnicí:



Velmi rychlým primárním dějem je absorpce příslušného počtu fotonů; udává se $n = 4$ až 8 na jednu vzniklou molekulu O_2 .

ZÁKLADNÍ POJMY REAKČNÍ KINETIKY

Reakční rychlost je definována časovým úbytkem látkového množství některé z výchozích látek nebo přírůstkem látkového množství některého z produktů reakce vztážením na stechiometrický faktor této látky. Např. pro reakci:



$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Definujeme-li okamžitou rychlost pouze vztahem

$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} \quad \text{nebo} \quad v_D = \frac{d[D]}{dt},$$

je nutno indexem vyznačit, ke které výchozí látce, popř. ke kterému produktu se rychlost vztahuje.

Molekularita reakce udává počet srážejících se molekul.

a) monomolekulární r.

b) bimolekulární r. : $A + B \rightarrow \text{produkty}$

Rychlost reakce je přímo úměrná součinu okamžitých koncentrací výchozích látek (Guldberg a Waage (1863))

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

Konstanta úměrnosti k se nazývá rychlostní konstanta.

Trimolekulární r. předpokládají současnou srážku tří molekul a jsou mnohem méně časté než reakce bimolekulární; Tetramolekulární r. ...

Přesto: v obecné reakci: $aA + bB + cC \rightarrow \text{produkty},$

musí zreagovat $(a + b + c)$ molekul.

Chemická rovnice vyjadřuje v tomto případě jen konečný (sumární) efekt reakce, která může probíhat složitějším reakčním mechanismem (např. řadou následných reakcí).

Pro rychlost uvedené reakce v závislosti na koncentraci dostaneme kinetickou rovnici:

$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma$$

Řád reakce je součet exponentů ($\boxed{?} + \boxed{?} + \boxed{?}$). Je to formální veličina, z níž na rozdíl od molekularity nemůžeme vyvozovat žádné závěry o mechanismu reakce.

FORMÁLNÍ KINETIKA

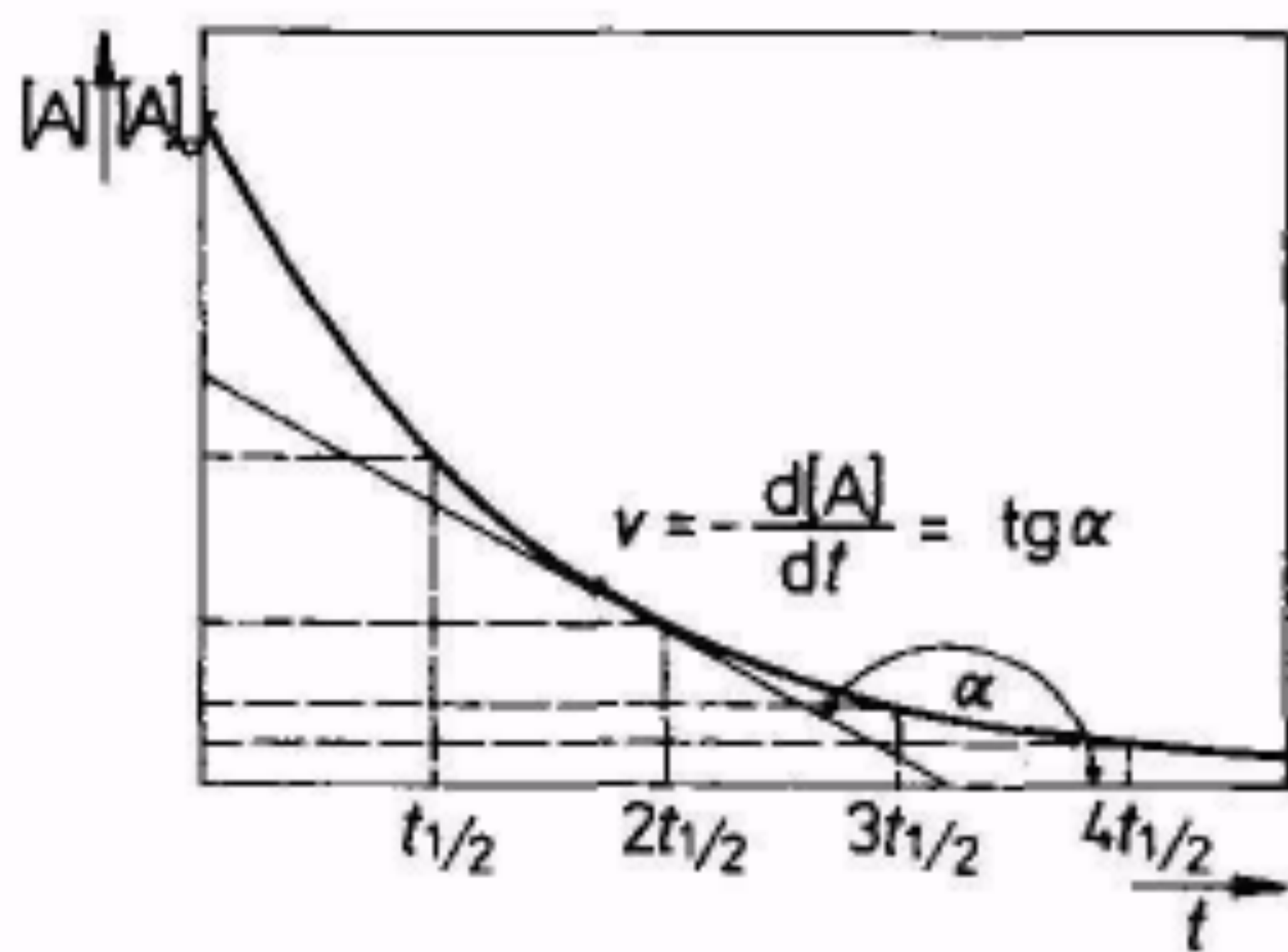
REAKCE IZOLOVANÉ

- reakce prvního řádu : $v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$

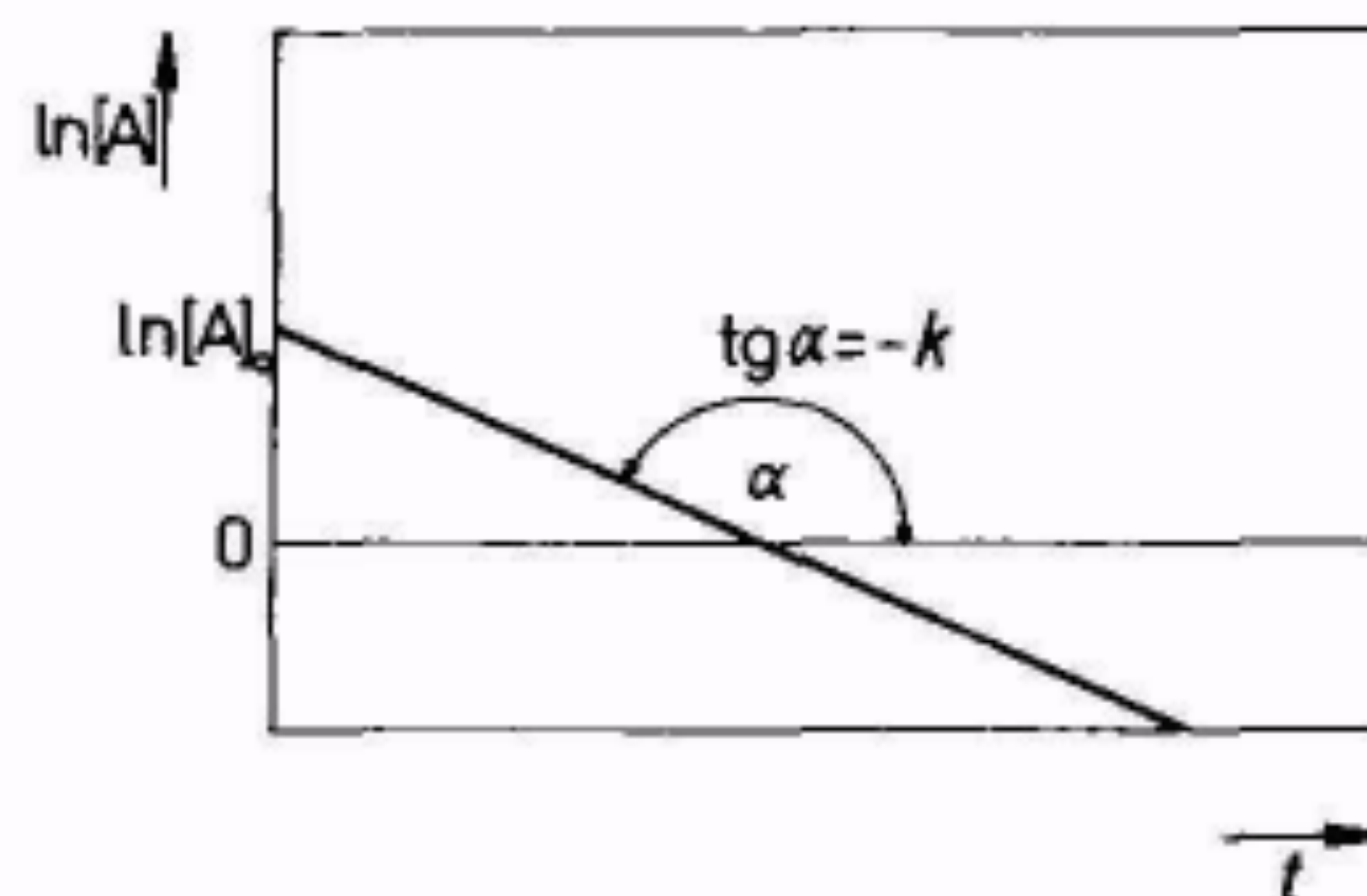
Výchozí koncentraci látky $[A]_0$ označíme symbolem a (v čase $t = 0$ $[A]_0 = a$).

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) \qquad \int_0^x \frac{dx}{(a-x)} = k_1 \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_1 t; \quad \text{resp.} \quad \ln [A] = \ln [A]_0 - k_1 t$$



6.1 Časová změna koncentrace látky pro reakci prvního řádu



6.2 Časová změna logaritmu koncentrace látky pro reakci prvního řádu

poločas reakce: *u reakcí prvního řádu nezávisí poločas na výchozí koncentraci látky.*

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

•reakce druhého řádu

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_2[A][B] \qquad v = \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x)$$

Mějme počáteční koncentrace obou látek stejné ($a = b$), pak lze psát:

$$v = \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2$$

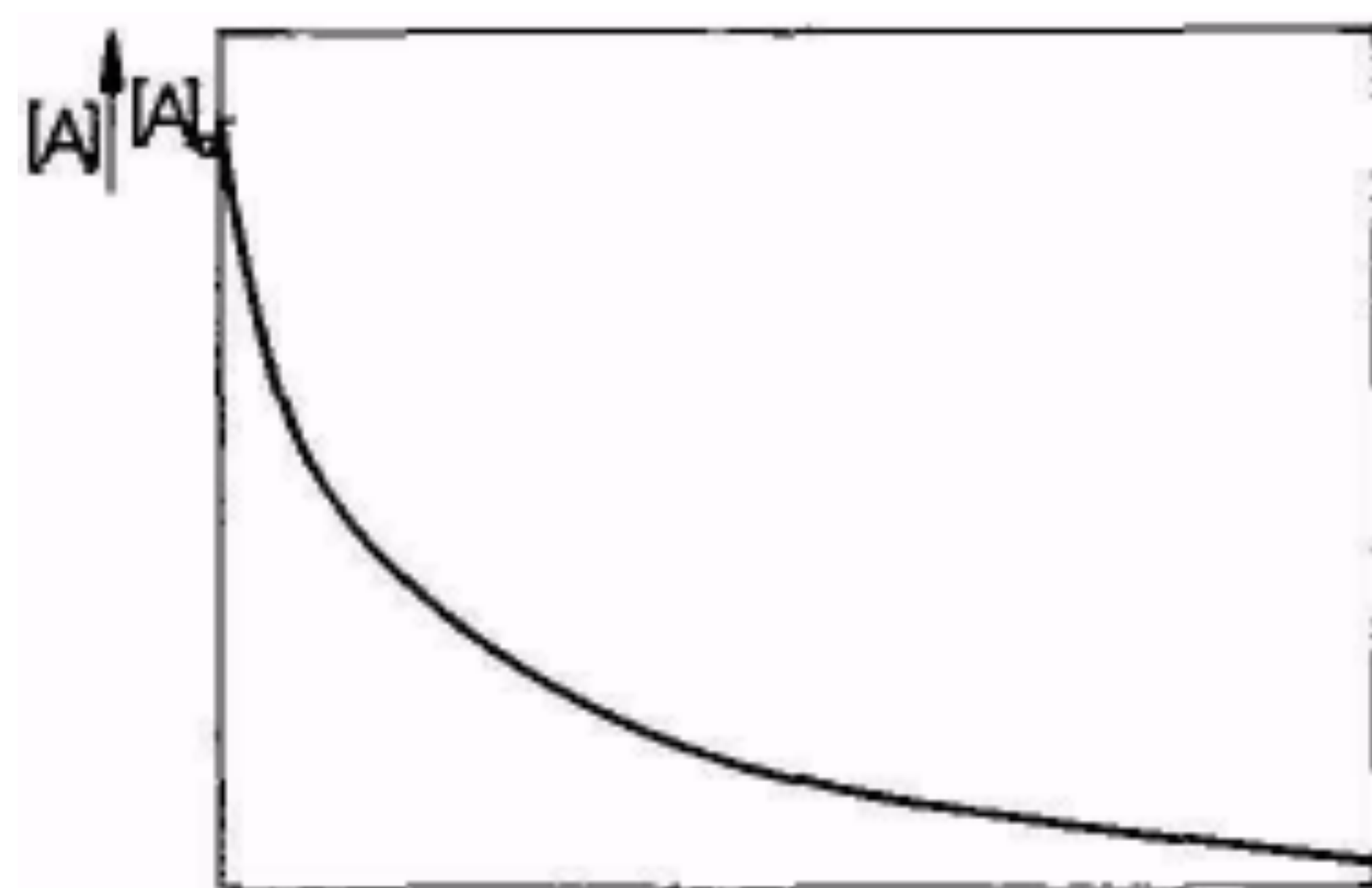
Po separaci proměnných a substituci $[(a-x) = y]$ lze integrovat:

$$\int_a^{a-x} \frac{dy}{y^2} = -k_2 \int_0^t dt$$

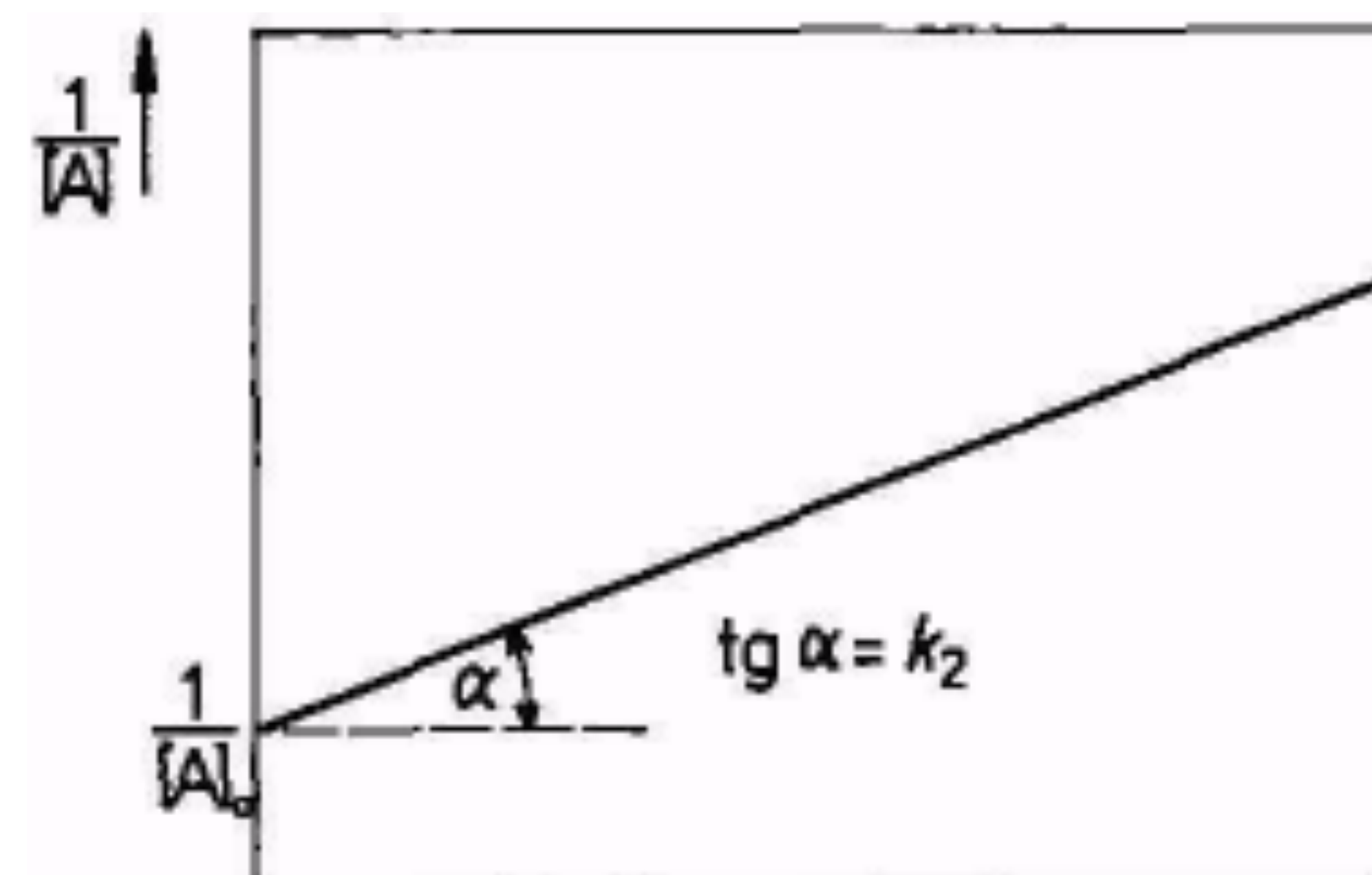
$$\left[-\frac{1}{y} \right]_a^{a-x} = -\frac{1}{a-x} + \frac{1}{a} = -\frac{x}{a(a-x)}$$

Výsledný vztah pro momentální koncentraci složky A můžeme zapsat:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k_2 t \quad \text{nebo} \quad [A] = \frac{[A]_0}{[A]_0 k_2 t + 1}$$



Časová změna koncentrace látky pro reakci druhého řádu



Časová závislost převrácené hodnoty koncentrace pro reakce druhého řádu

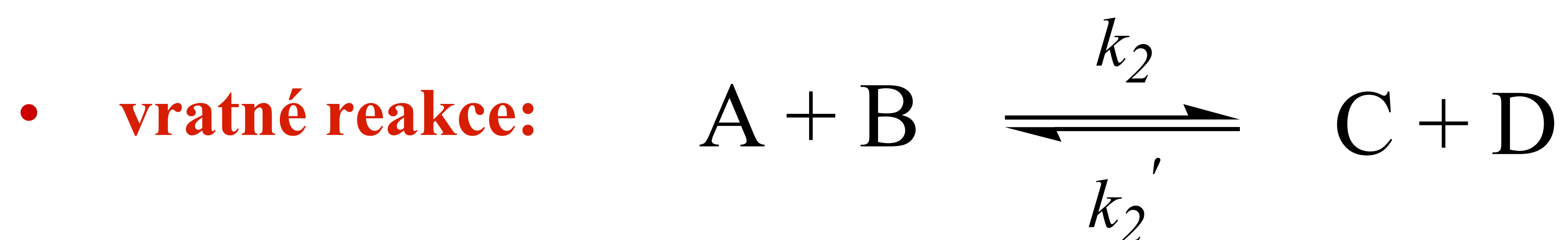
poločas pro reakcí druhého řádu dostaneme dosazením:

$$[A] = [A]_{\text{zreag}} = [A]_0/2 \text{ a za } t = t_{1/2},$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 [A]_0}$$

Zde je patrná jeho *závislost na výchozí koncentraci látky A*.

REAKCE SIMULTÁNNÍ



Výsledná rychlost této reakce vzhledem ke složce A je v_A a je dána rozdílem rychlostí:

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

Vydeme-li z takového počátečního stavu, v kterém počáteční koncentrace výchozích látek jsou stejné ($[A]_0 = [B]_0 = a$) a počáteční koncentrace produktů jsou nulové ($[C]_0 = [D]_0 = 0$):

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

Po určité době se ustaví **rovnovážný stav**, který je charakterizován dále neměnnými, rovnovážnými koncentracemi: $[A]_{\text{rovn}} = [B]_{\text{rovn}} = (a - x)_{\text{rovn}}$ a $[C]_{\text{rovn}} = [D]_{\text{rovn}} = x_{\text{rovn}}$ a výsledná rychlost v_A je nulová.

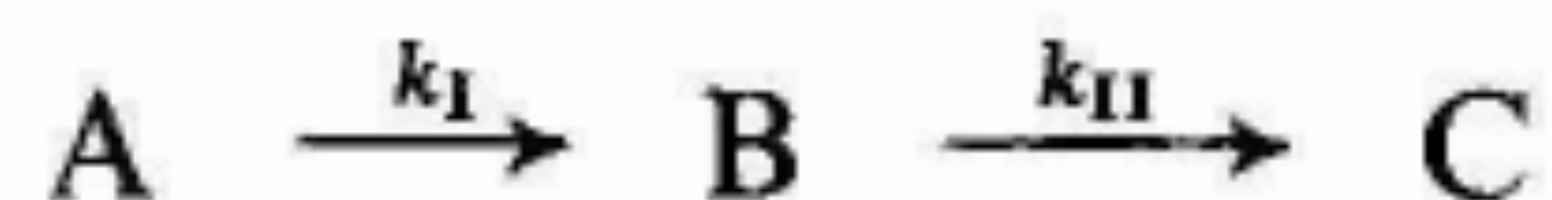
Řešením kvadratické rovnice
dostaneme:

Je-li $(k_2 > k'_2) \Rightarrow [(a - x)_{rovn} < x_{rovn}]$.

$$[A]_{rovn} = \frac{[A]_0}{1 + \sqrt{k_2/k'_2}}$$

$$[C]_{rovn} = \frac{[A]_0}{1 + \sqrt{k'_2/k_2}}$$

• reakce následné:

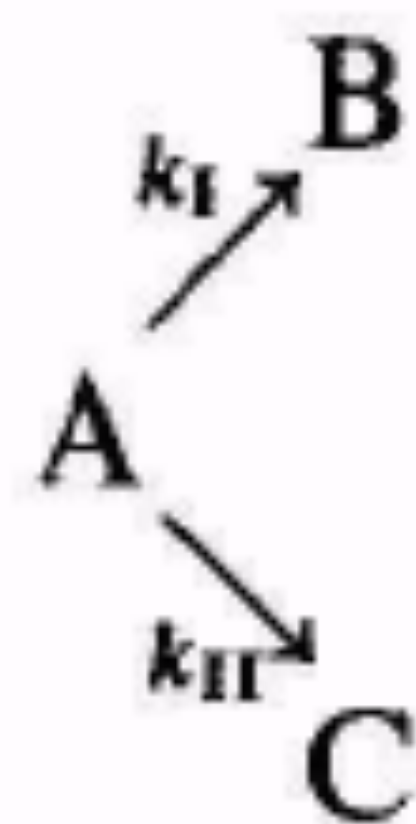


Je-li počáteční koncentrace látky A rovna a ($[A]_0 = a$) a počáteční koncentrace látek B a C jsou nulové ($[B]_0 = [C]_0 = 0$), lze kinetickou rovnici pro první reakci psát ve tvaru

$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} = k_I[A] \quad \text{nebo} \quad \frac{dx_I}{dt} = k_I(a - x_I)$$

$$v_C = \frac{d[C]}{dt} = k_{II}[B] \quad \text{nebo} \quad \frac{dx_{II}}{dt} = k_{II}(x_I - x_{II})$$

• reakce bočné:



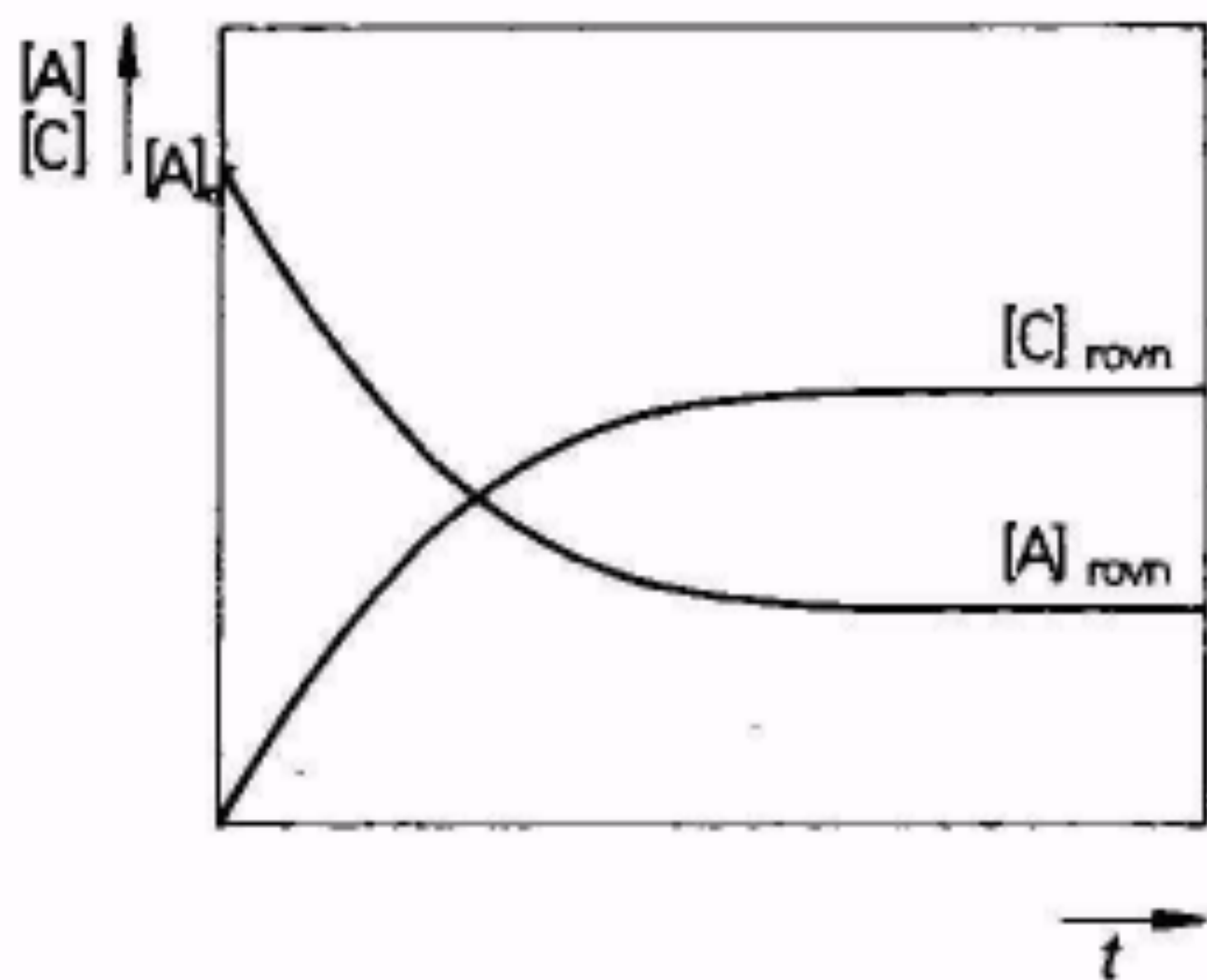
Bude-li ($[A]_0 = a, [B]_0 = [C]_0 = 0$, x_I přírůstek látky B za čas t , x_{II} přírůstek látky C za čas t), lze psát:

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_I + k_{II})[A]; \quad \text{resp.} \quad \frac{d(a - x_I - x_{II})}{dt} = (k_I + k_{II})a$$

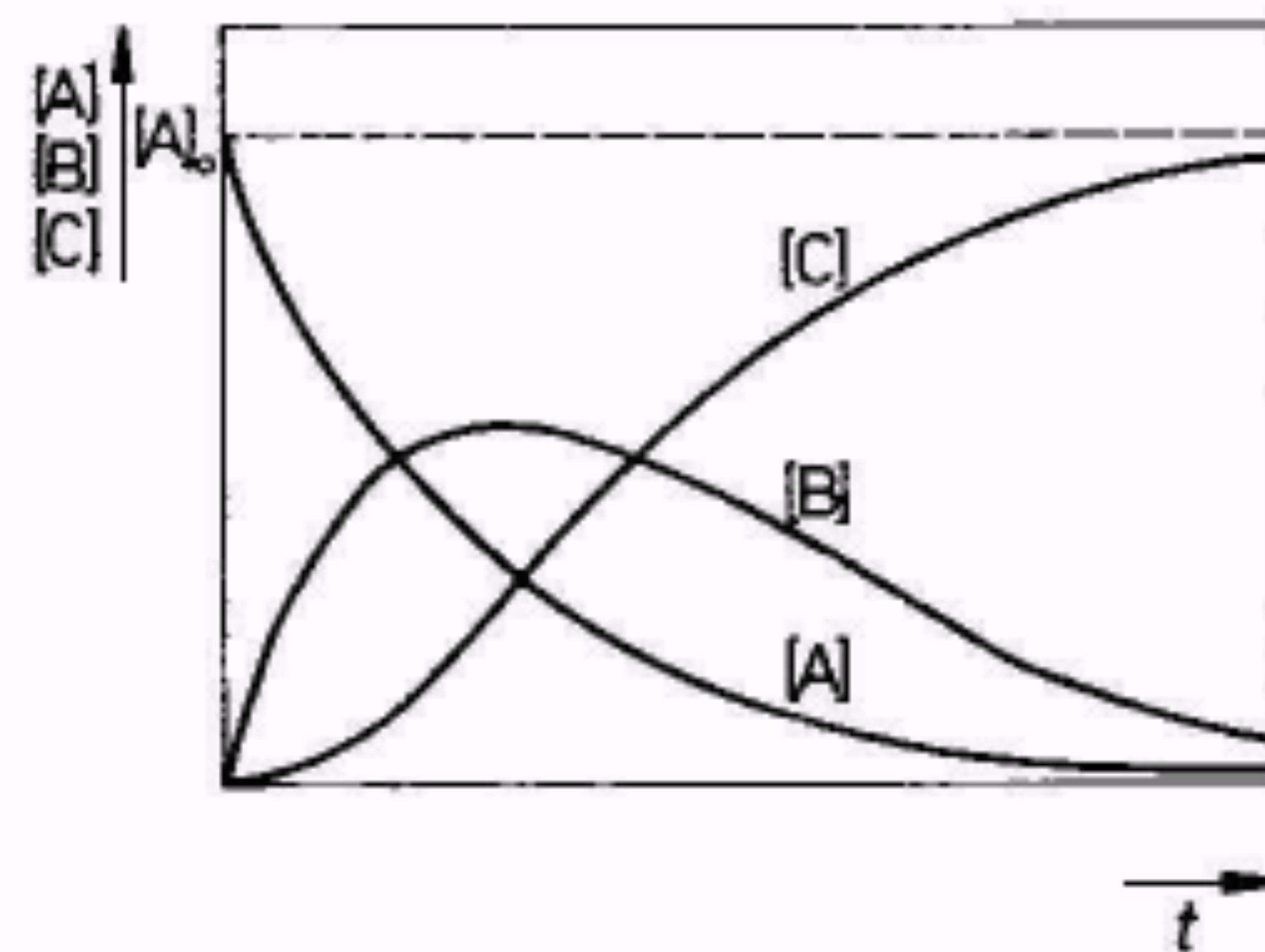
$$\frac{d[B]}{dt} = k_I[A]; \quad \text{resp.} \quad \frac{dx_I}{dt} = k_I(a - x_I - x_{II})$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_{II}[A]; \quad \text{resp.} \quad \frac{dx_{II}}{dt} = k_{II}(a - x_I - x_{II})$$

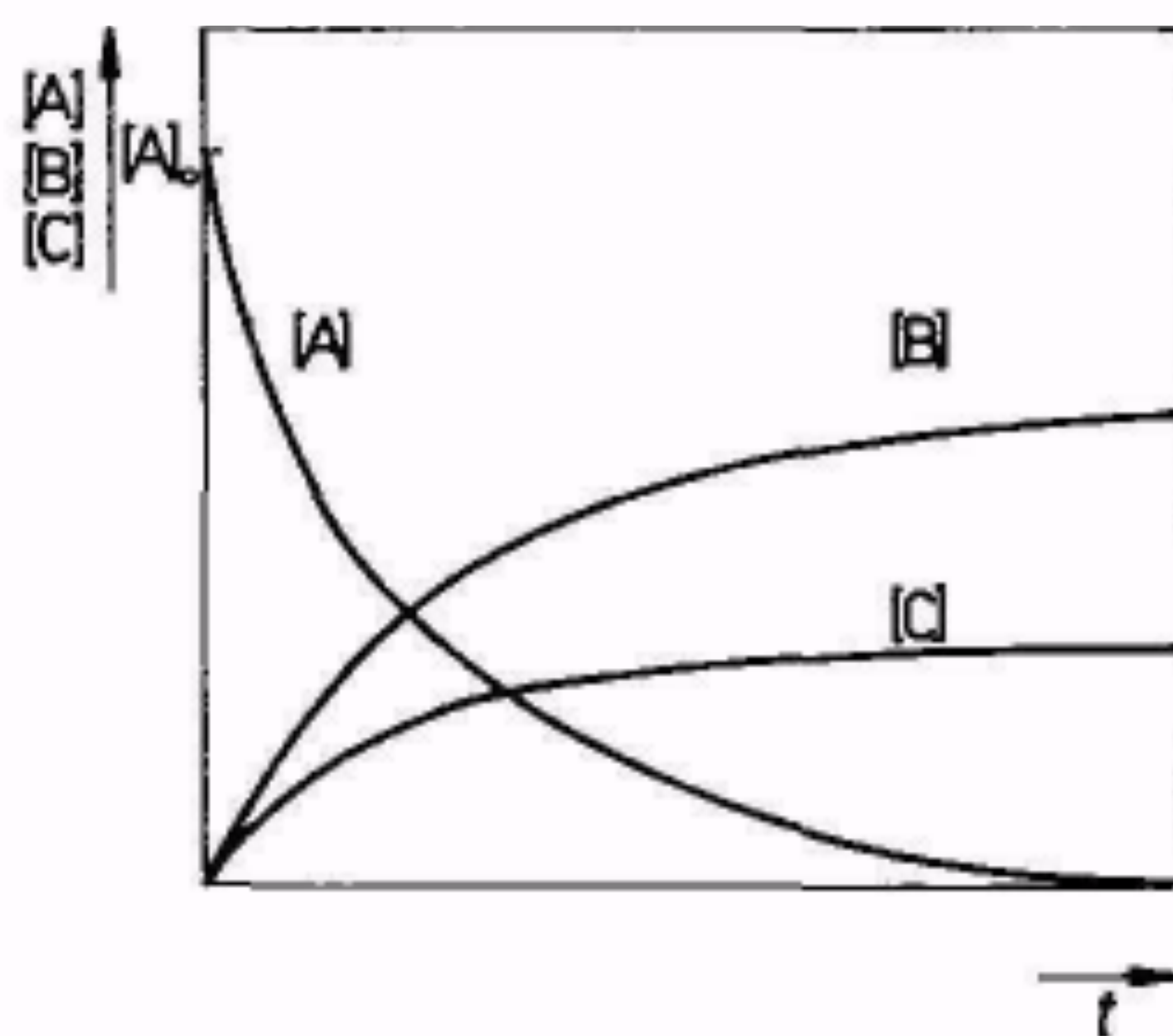
vidíme, že $dx_I/dx_{II} = k_I/k_{II}$.



Časová změna koncentrací látek
pro reakce vratné pro $k_2 > k'_2$



Časová změna koncentrací látek
pro reakce následné pro $k_1 = k_{11}$



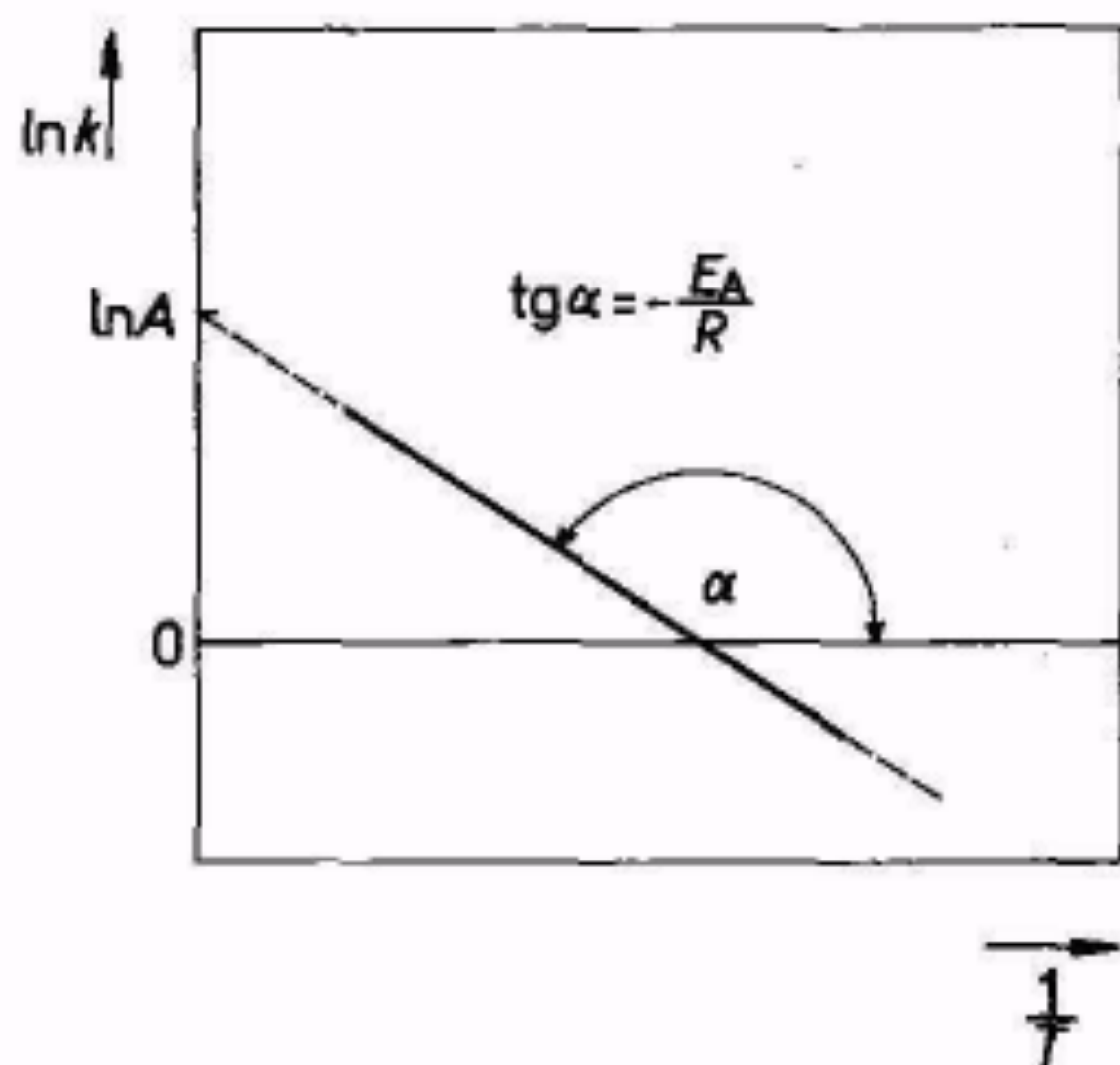
Časová změna koncentrací látek
pro reakce bočné

ZÁVISLOST REAKČNÍ RYCHLOSTI NA TEPLOTĚ

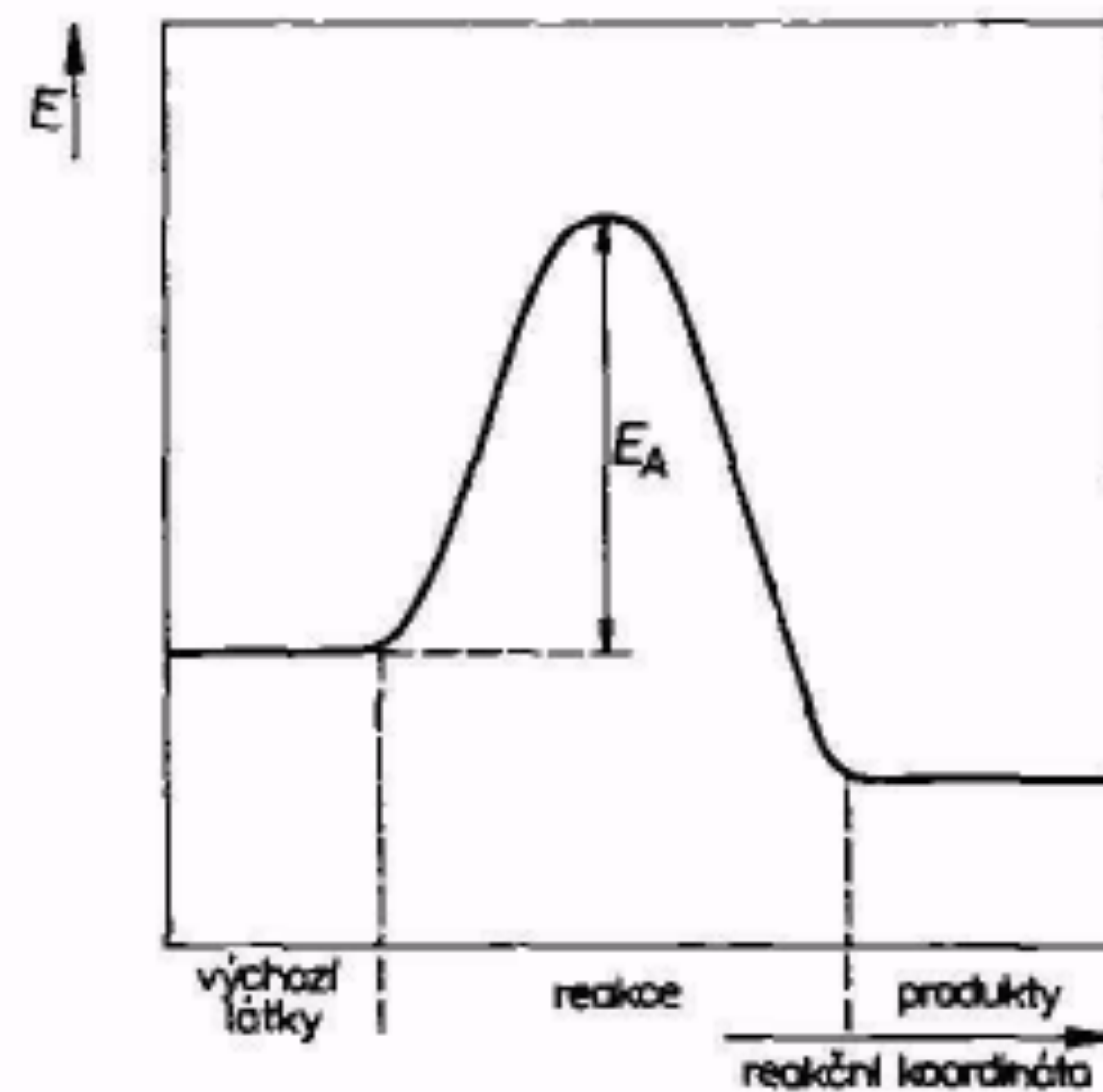
Arrhenius:

$$k = A e^{-E_A/RT}$$

E_A je aktivační energie a A je předexponenciální faktor.



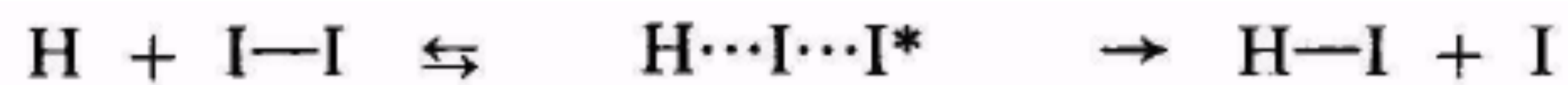
Určování aktivační energie z Arrheniovy rovnice



10 Energetické poměry pro reakci dvou molekul

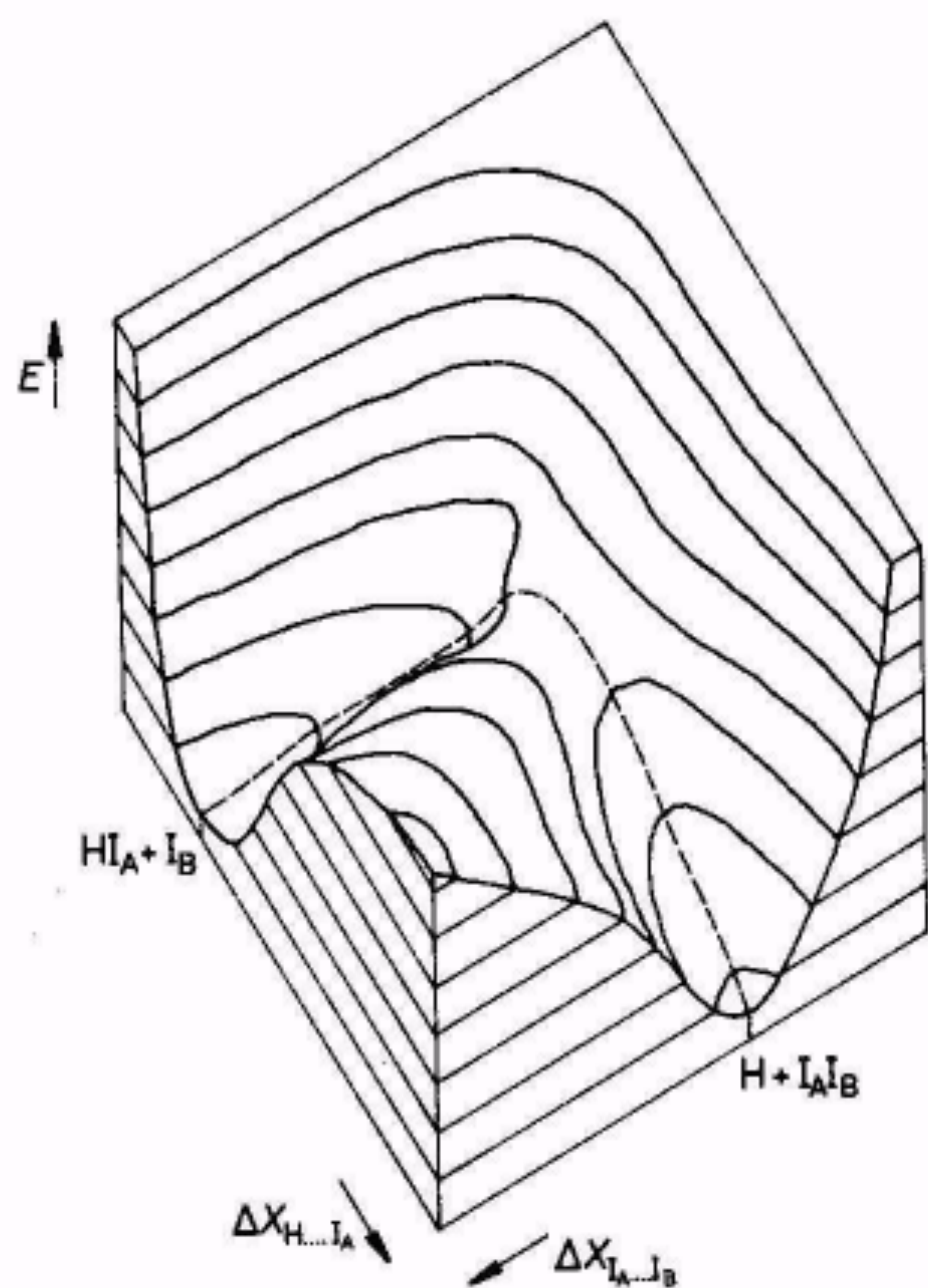
Teorie absolutních reakčních rychlostí (teorie aktivovaného komplexu) Eyring v roce 1935.

aktivovaný komplex :



výchozí látky aktivovaný komplex reakční produkty

Z obrázku je vidět, že vzdálenosti částic $\overline{I_A I_B}$ a $\overline{HI_A}$ se v průběhu reakce mění tak, aby potenciální energie měla stále nejmenší možnou hodnotu, tj. aby procházela po reakční koordinátě. Pak prochází nejnižšími místy údolí, aktivovaný komplex $H \cdots I_A \cdots I_B^*$ vzniká v sedle mezi oběma údolmi potenciální plochy.



6.11 Plocha potenciální energie pro reakci $H + I_2 \rightarrow HI + I$

KATALÝZA

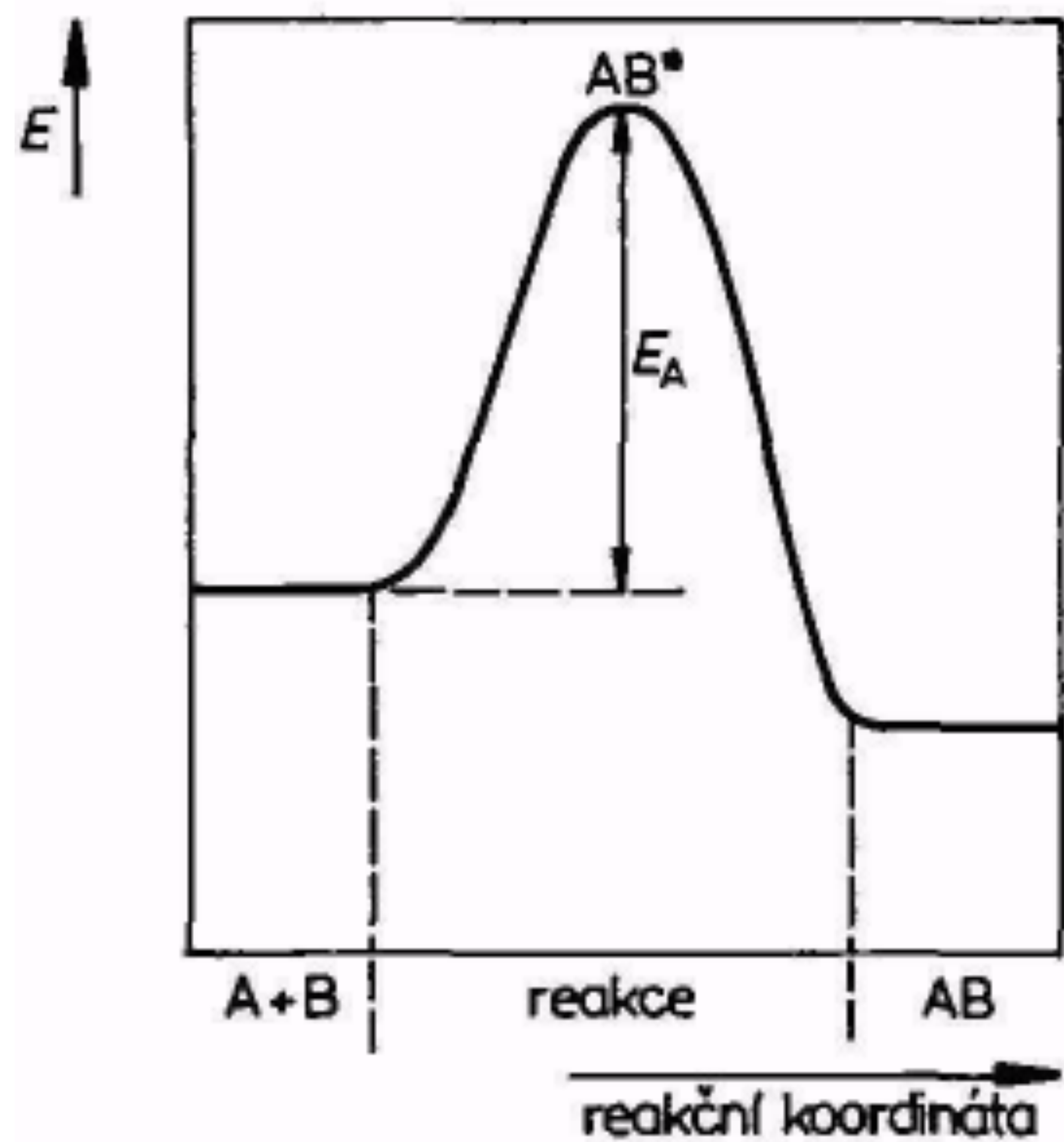
Vedle teploty a koncentrace reagujících látek ovlivňují reakční rychlost také látky zvané **katalyzátory**.

Reakce bez katalyzátoru: $A + B \rightarrow AB,$

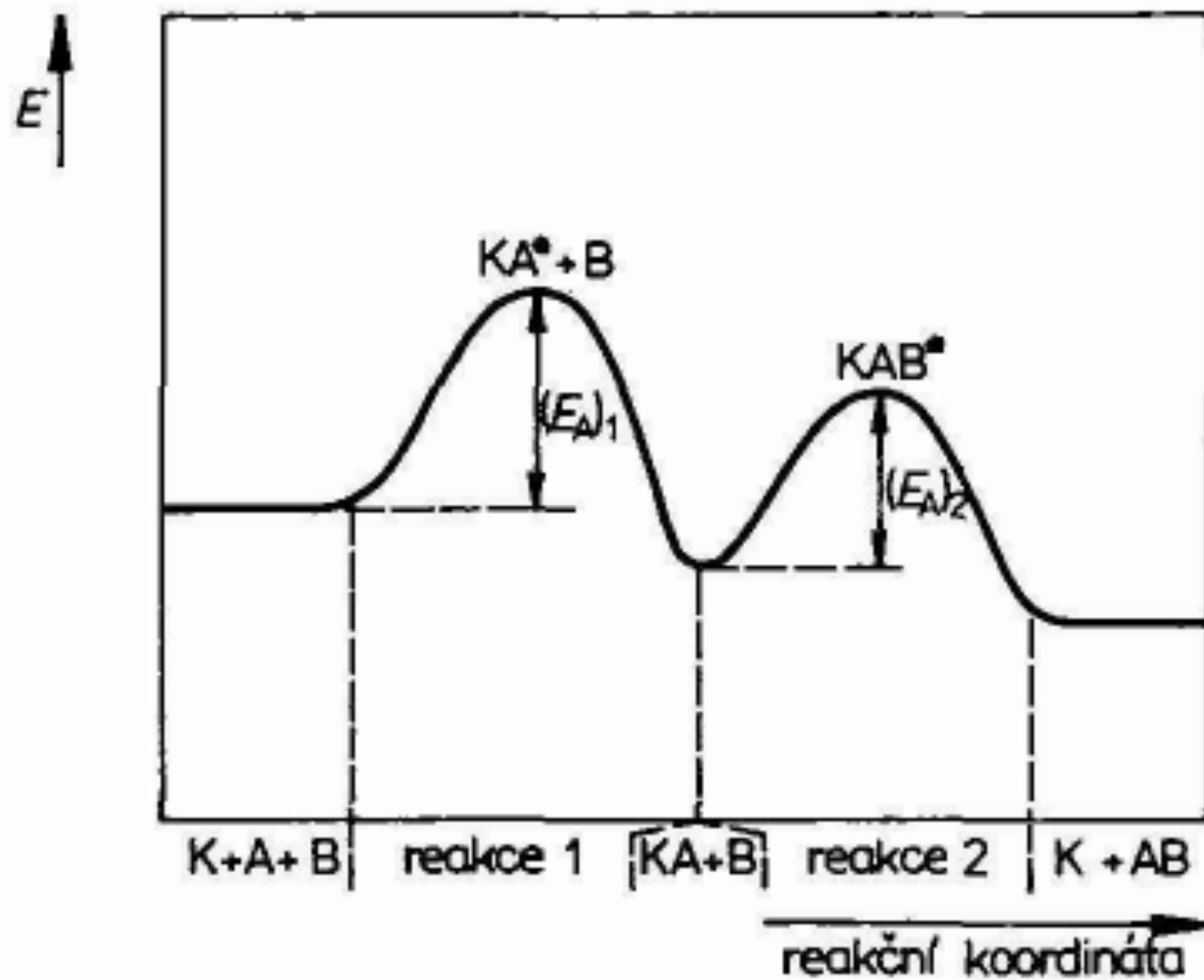
přítomnosti katalyzátoru K:

$$K + A \rightarrow KA$$
$$KA + B \rightarrow K + AB$$

Význam katalyzátoru je v tom, že vede reakci jiným reakčním mechanismem, u kterého jsou aktivační energie obou dílčích reakcí menší, než je aktivační energie původní reakce, která probíhala bez katalyzátoru.



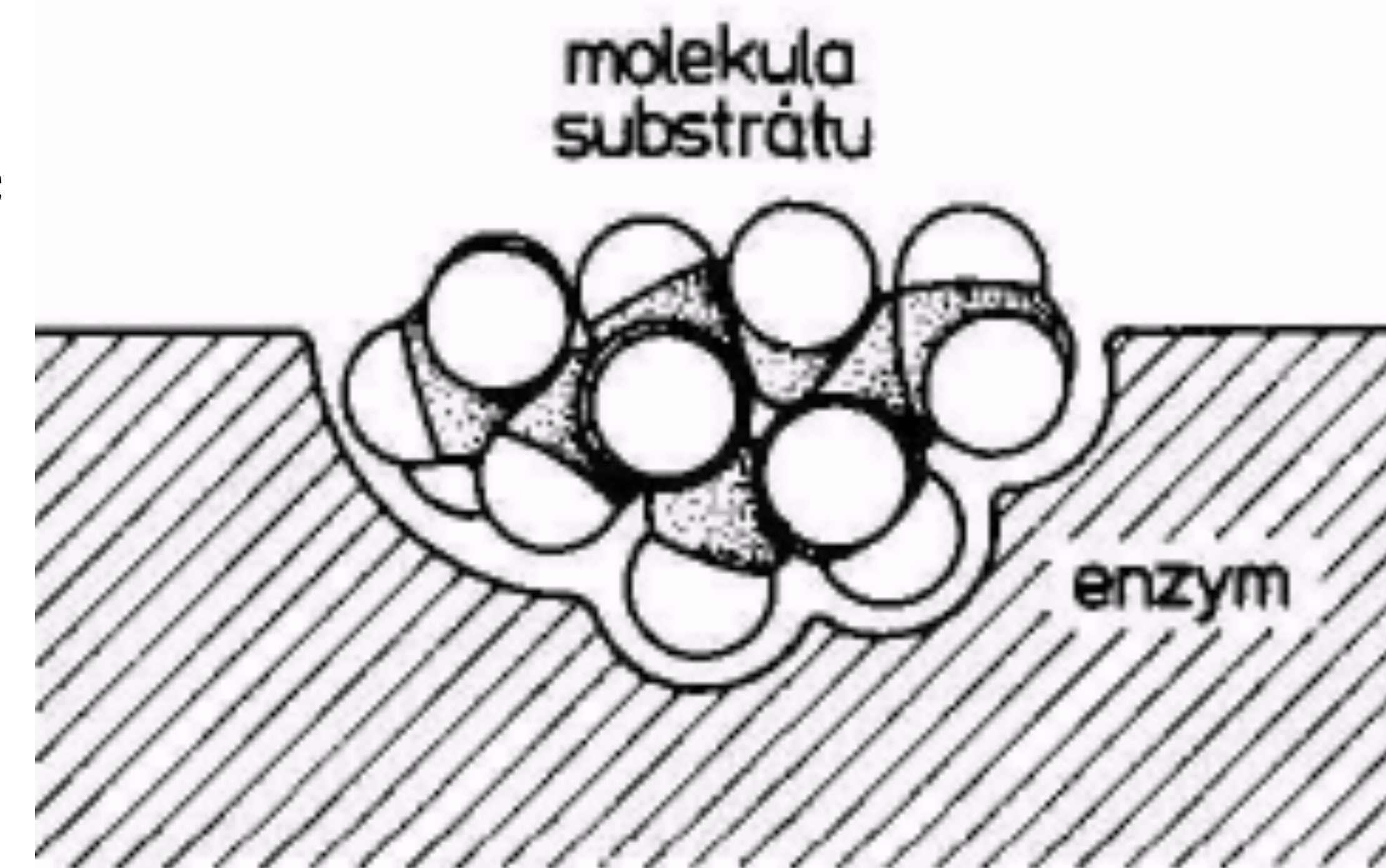
a



b

6.13 Energetické poměry pro reakci dvou molekul. *a* — nekatalyzovanou; *b* — katalyzovanou

Selektivní katalyzátory vedou reakci ke vzniku zcela určitých produktů, a nikoliv ke vzniku produktů jiných (urychlují jen některou z celého souboru možných bočných reakcí). Mezi vysoce selektivní katalyzátory patří **enzymy**. Již nepatrná změna v rozměrech substrátové molekuly může způsobit, že molekula substrátu se k enzymu neváže a k enzymové reakci nedojde.



Mechanismus heterogenní katalýzy:

reakci látek A a B za vzniku produktu AB, katalyzovanou heterogenním katalyzátorem (**pevnou látkou s velkým specifickým povrchem**) K.

Celý děj lze rozdělit do několika kroků:

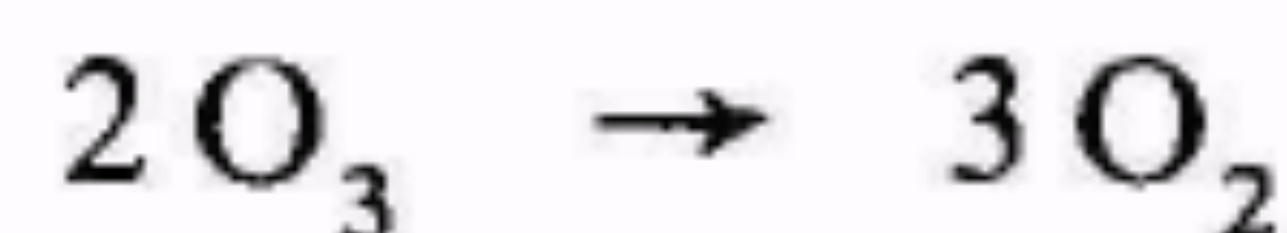
1. transport výchozích látek k povrchu katalyzátoru (zpravidla difúzí)
2. adsorpce látky A na povrch katalyzátoru K: $K + A \rightarrow KA$
3. reakce látky B s adsorbovanou látkou A: $KA + B \rightarrow KAB$
4. desorpce produktů AB: $KAB \rightarrow K + AB$
5. transport produktu AB od povrchu katalyzátoru (zpravidla difúzí)

Katalyzátory , které reakce zpomalují, označujeme jako **inhibitory**.

REAKČNÍ MECHANISMY

- je možno chápat z hlediska celé soustavy jako **sled dílčích reakcí**.
- Lze tak sledovat skutečný mechanismus přeskupování vazeb v reagujících látkách při vzniku aktivovaného komplexu a při jeho rozpadu na produkty reakce.
- Nalezení **makroskopického reakčního mechanismu**, který poskytuje kinetickou rovnici shodnou s experimentem, je prvním a zcela nezbytným krokem k dalšímu studiu mikroskopického reakčního mechanismu.
- Stanovení charakteristik reakčního mechanismu umožní zjistit **molekularitu** reakce a určit, zda reakce (popř. dílčí reakce) má molekulový, iontový nebo radikálový průběh.

Vezměme na příklad reakci v plynné fázi popsanou rovnicí:

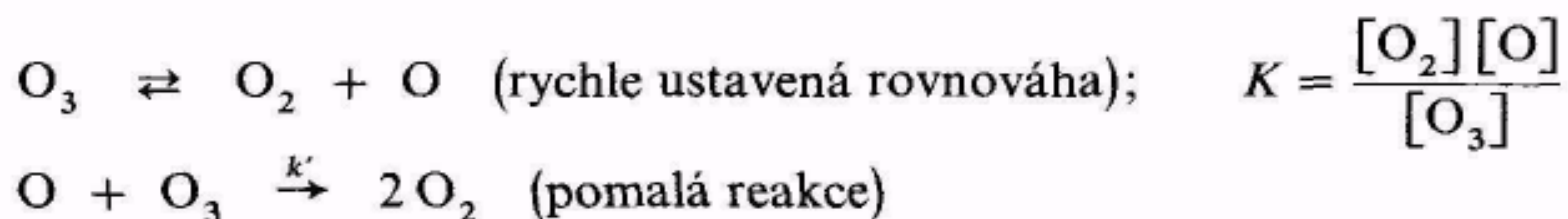


Experimentálně určenou kinetickou rovnicí, která má tvar:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$$

Ize vysvětlit tehdy, předpokládáme-li tento reakční

mechanismus:



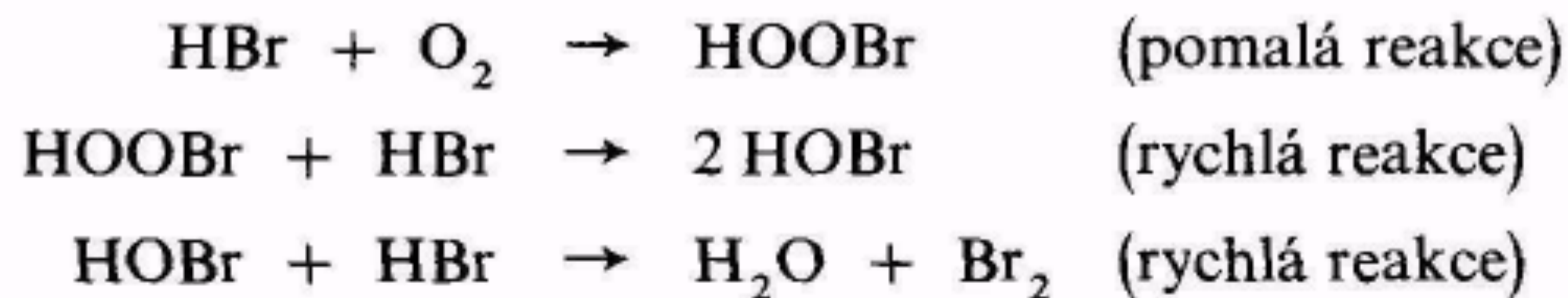
Pomalejší reakce určuje výslednou rychlost reakce, takže platí:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k'[\text{O}][\text{O}_3] = k \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}, \quad \text{kde } k = k'K$$

Jiným příkladem je další reakce v plynné fázi: $4 \text{HBr} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Br}_2$

Experimentálně určená kinetická rovnice má tvar: $-\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k[\text{HBr}][\text{O}_2]$

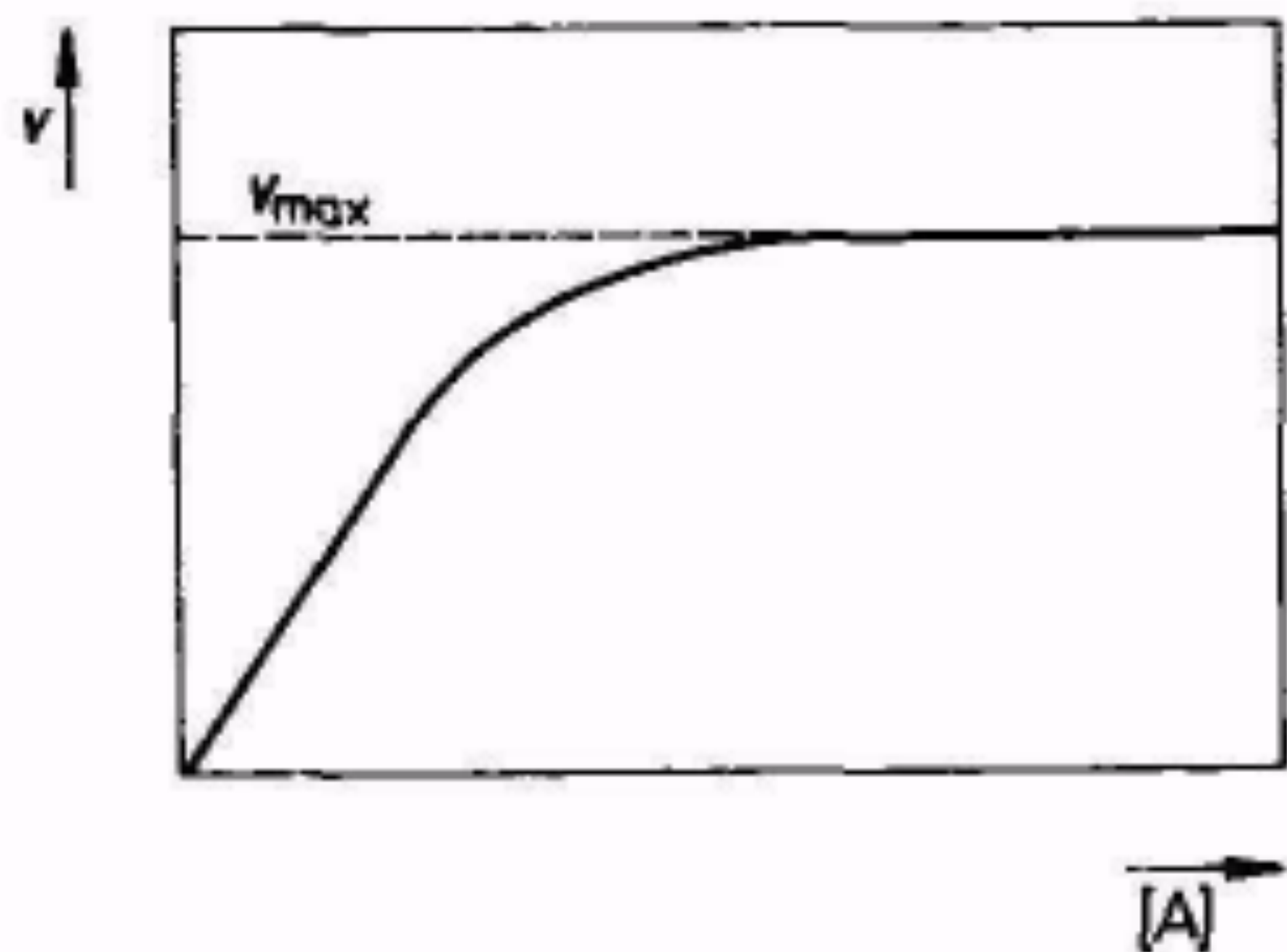
a lze ji vysvětlit řadou následných bimolekulárních reakcí:



Pomalá reakce určuje výslednou rychlost celé reakce, takže dostaneme kinetickou reakci druhého řádu.

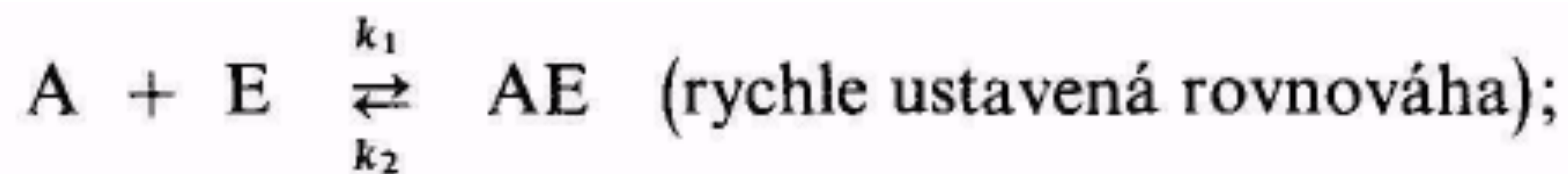
Enzymaticky katalyzované reakce

Je-li koncentrace $[A]$ malá, je rychlost reakce této koncentraci přímo úměrná; je-li koncentrace $[A]$ velká, je rychlost konstantní, na $[A]$ nezávislá. (?)

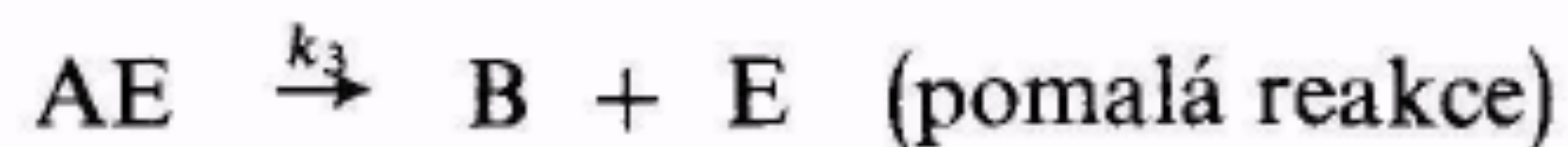


6.15 Závislost rychlosti v enzymaticky katalyzované reakce na koncentraci látky A.
 v_{\max} — maximální rychlost reakce

Látka A tvoří s katalyzátorem (enzymem) E labilní meziprodukt AE, který se dále rozpadá za vzniku produktu B a regenerace enzymu E. Je-li celková koncentrace enzymu E_0 dána součtem enzymu volného E a vázaného AE ($[E]_0 = [E] + [AE]$):



$$K_M = \frac{[A][E]}{[AE]} = \frac{[A]([E]_0 - [AE])}{[AE]}$$



Pomalejší reakce určuje výslednou rychlost celého děje, takže platí:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_3[AE] = k_3 \frac{[A][E]_0}{K_M + [A]};$$

K_M je tzv. *Michaelisova konstanta*. Z této rovnice je vidět,

1. že (při konstantní koncentraci enzymu $[E]_0$) pro $[A] \ll K_M$ je:

$$v = k_3 \frac{[A] \cdot [E]_0}{K_M}$$

tedy v je přímo úměrné $[A]$

2. pro $[A] \gg K_M$ je $v_3 = k_3 [E]_0$, tedy v je konstantní, nezávislé na $[A]$.

$$[E]_0 = \frac{v_{\max}}{k_3}$$

pro rychlost enzymatické reakce pak dostaneme **rovnici**

Michaelise-Mentenové :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{v_{\max}[A]}{K_M + [A]},$$

Mikroskopické reakční mechanismy:

- a) štěpení vazeb se děje **homolyticky** nebo **heterolyticky**
- b) vznikem nové kovalentní vazby
- c) přenos atomů či atomových skupin nebo jako substituce jednoho atomu (skupiny atomů) v molekule jiným atomem (skupinou atomů).
- d) přesmyky
- e) přenos elektronů

