

C6320 Chemická kinetika:

Úvodní hodina

Organizace přednášky:

C6320 Chemická kinetika

- **Garant:** Prof. RNDr. Miroslav Holík, CSc.
- **Prerekvizity:** Absolvování přednášek Fyzik. chemie II a III.
- **Pedagogické zajištění:**
Katedra teoretické a fyzikální chemie (KTFCh), přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity v Brně
- **Vyučující:** Doc. Jiří Sopoušek, tel. 549497138,
(sopousek@chemi.muni.cz, KTFCH, bud. 8, kanc. 204)
Doc. Trnková (lekce elektrodové kinetiky)
Prof. Holík (vybrané specializované části)
- **Podmínky ke připuštění ke zkoušce:**
 - **prokázání schopnosti samostatně řešit modelové problémy**
 - **získání zápočtu ze semináře C6330**

Organizace semináře:

C6330 Chemická kinetika

Vyučující: Doc. Jiří Sopoušek

Důraz bude kladen na:

- **Praktické procvičování učiva probraného na přednášce (kalkulačku sebou, práce v PC učebně)**
- **Vyhodnocování příkladů experimentálního měření (viz např. měření praktika fyzikální chemie)**
- **Používání software urychlujícího práci (zejména EXCEL)**
- **Osvojení si vyhledávat potřebné informace (internet)**

Podmínky získání zápočtu:

- **Účast na seminářích**
- **Znalost probírané tematiky dle sylabu přednášky C6320**
- **Vypracování zápočtových příkladů**

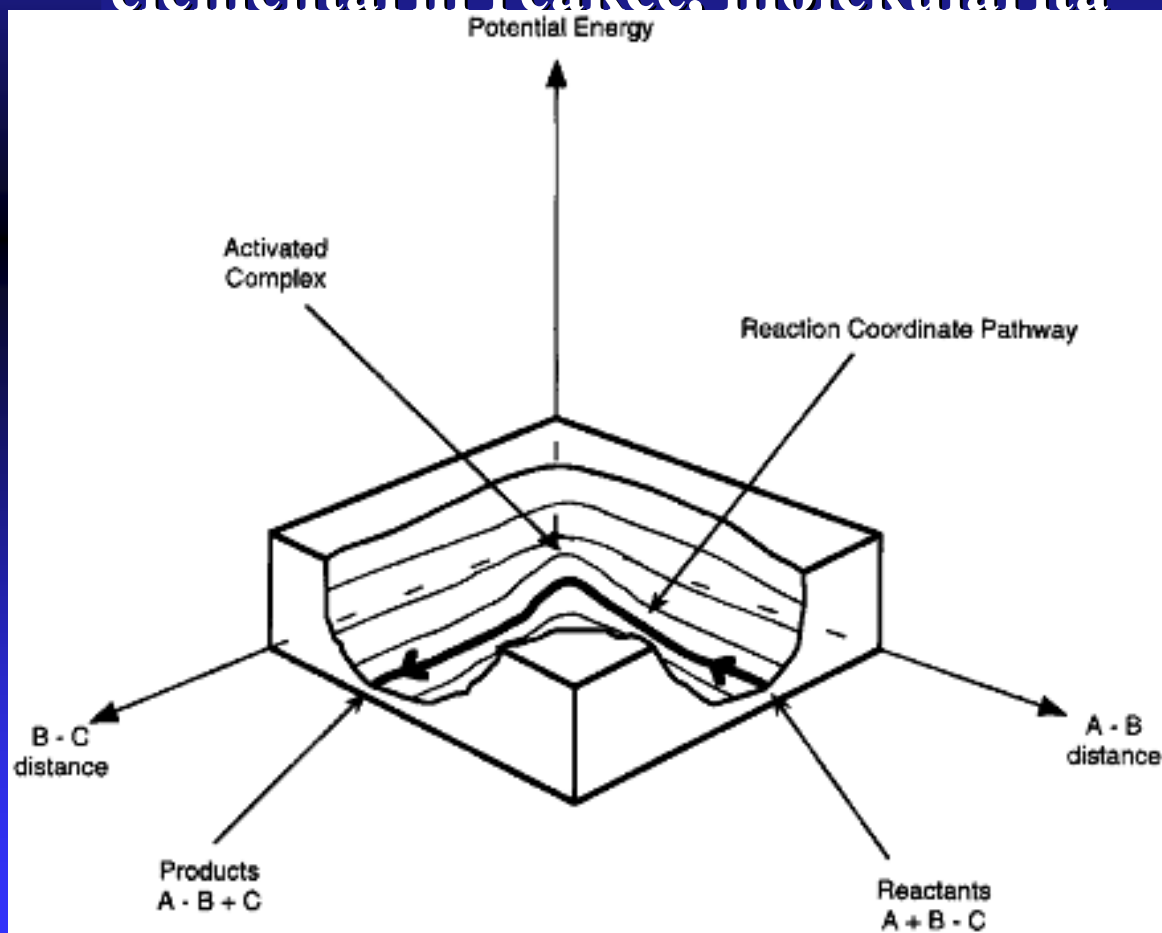
Doporučená literatura

- Treindl, Ľudovít. *Chemická kinetika [Treindl, 1990]*. 2. přeprac. vyd. Bratislava : Slovenské pedagogické nakladateľstvo, 1990. 347 s. ISBN 80-08-00365-0.
- Atkins, P. W. *Physical chemistry*. 6th ed. Oxford : Oxford University Press, 1998. xvi, 1014. ISBN 0-19-850101-3.
- **R. I. Masel: Chemical kinetics and catalysis, John Wiley & Sons, 2001, ISBN 0-471-24197-0.**
- **F. Wilkinson, Chemical Kinetics and reaction Mechanism, Van Nostrand Reinhold, New York 1980.**
- **J. Olmsted III, G. M. Williams: Chemistry – The Molecular Science, Moshby – Year Book, Inc., 1994**
- **J. Vohlídal, Chemická kinetika, Karolinum, Praha 2001.**

- **Příkladník z fyzikální chemie VŠChT:**
<http://www.vscht.cz/fch/prikladnik/prikladnik/p.html>.

Osnova přednášky a semináře

- **P1: Úvodní hodina. Proč probíhají chemické reakce? Jak můžeme jejich rychlost popisovat? Základní pojmy chemické kinetiky. Typy chemických reakcí, elementární reakce, molekularity**



- **S1: Procvičování základní termodynamiky.**

Figure PRS.3C-3 Potential energy surface.

- **P2: Rychlost reakce, rozsah reakce, rychlostní rovnice, řád reakce. Reakce jednosměrné (1. a 2. řádu, následné, simultánní, následné,)**

Table: Rates of Bimolecular Atmospheric Gas Reactions at 298.15 K

Reaction	Rate Constant k (m ³ /mol s)
O + O ₃ → 2O ₂	5.7 × 10 ⁺³
OH + OH → H ₂ O + O	1.1 × 10 ⁺⁶
OH + H ₂ → H ₂ O + H	4.3 × 10 ⁺³
N + O ₂ → NO + O	5.4 × 10 ⁺¹
N + NO → N ₂ + O	2.0 × 10 ⁺⁷
N + NO ₂ → N ₂ O + O	8.4 × 10 ⁺⁵
O + NO ₃ → O ₂ + NO ₂	6.0 × 10 ⁺⁶
OH + CH ₄ → H ₂ O + CH ₃	4.8 × 10 ⁺³
Cl + H ₂ → HCl + H	1.1 × 10 ⁺⁴
Cl + O ₃ → ClO + O ₂	7.2 × 10 ⁺⁶

- **S2: Příklady na analytické a numerické řešení reakčních schémat jednosměrných reakcí.**

➤ **P3: Určení řádu reakce: metoda integrální, metoda zlomkových časů (poločasy reakce, střední doba života), metody cílených experimentů (metoda izolační, metoda počátečních rychlostí).**

➤ **S3: Numerické řešení reakčních schémat a jejich grafická vizualizace. Určení řádu reakce z experimentálních dat. Lineární a nelineární regrese.**

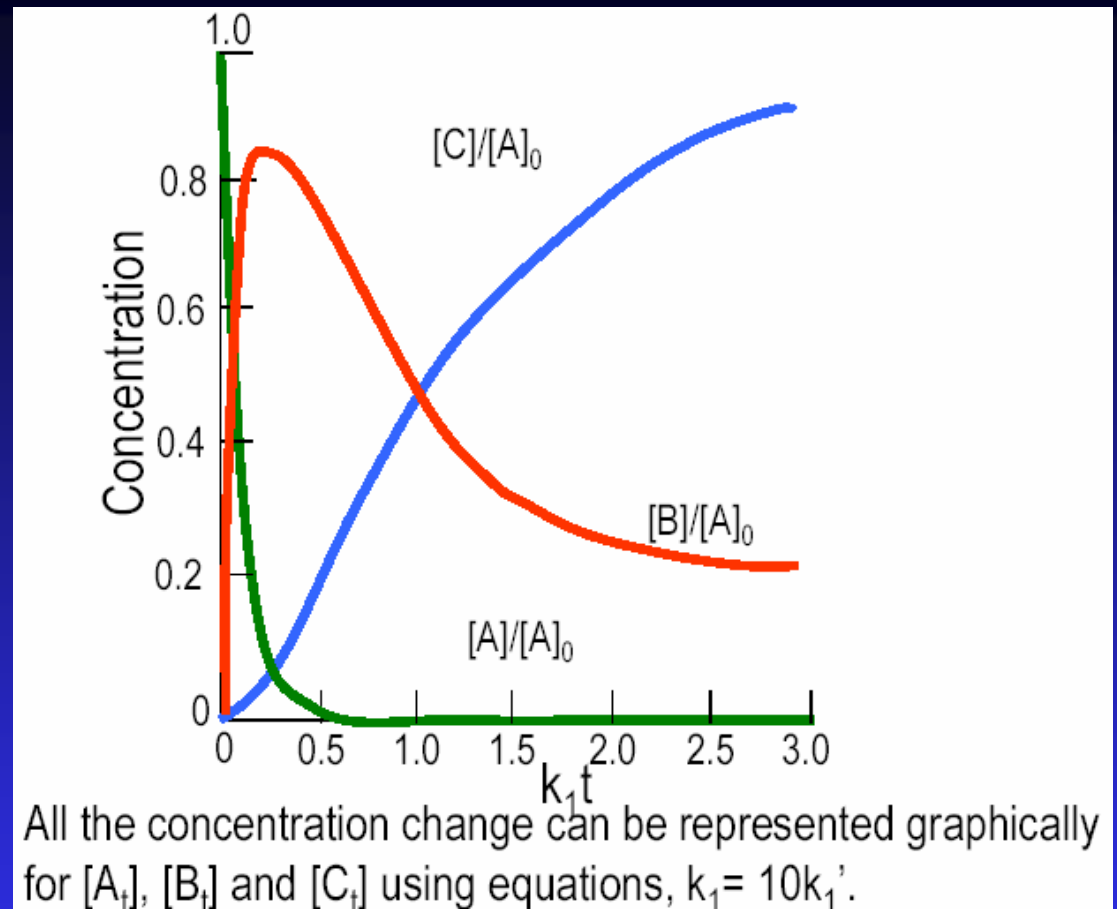
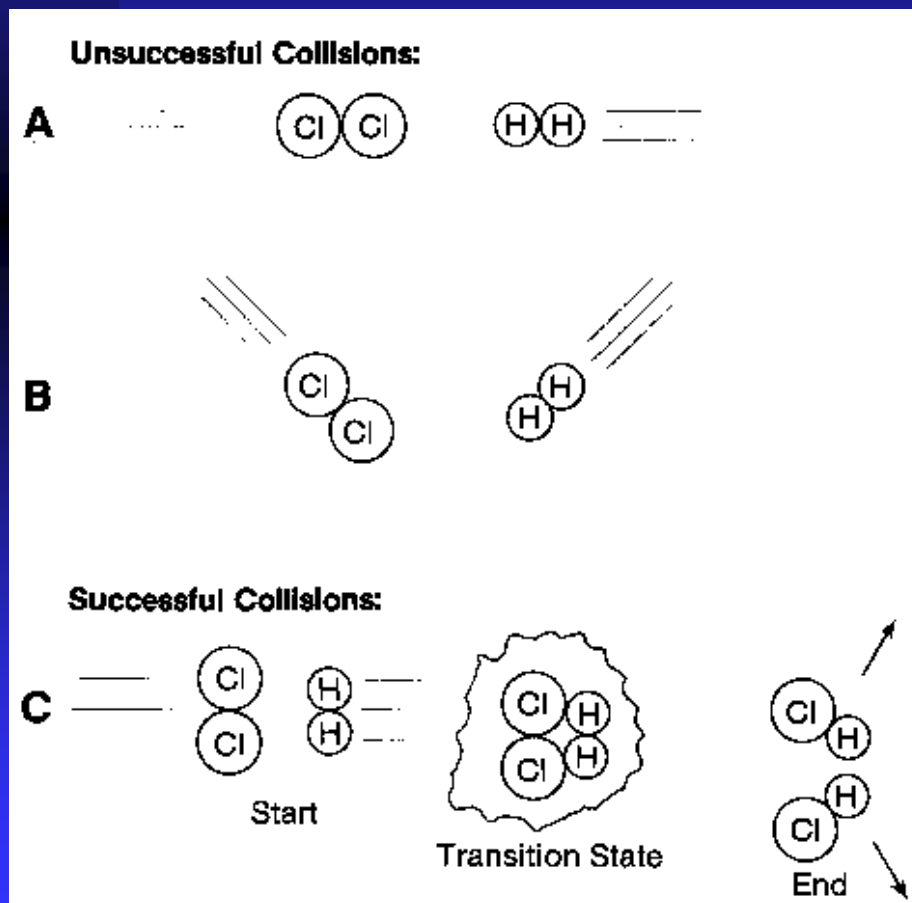


Figure: Consecutive Irreversible First Order Reactions: $A \rightarrow B \rightarrow C$

- **P4: Reakce vratné: dynamická rovnováha, stacionární stav, rovnovážná konstanta, rychlostní rovnice lineární a exponenciální.**



- **S4: Příklady a numerické řešení reakcí s vratným a paralelním krokem.**

P5: Experiment. Vsádkový, 05

**S5: Řešení technických
problemů s experimentem v
praxi**

- **P6: Reakce katalyzované 1: homogenní katalýza, acidobazická katalýza, autokatalýza, enzymová katalýza, rovnice Michalisova-Mentenové, nestacionární kinetika, integrovaná rovnice Michaelisova-Mentenové, složité enzymové reakce (Clelandova symbolika, Kingova-Altmanova metoda), inhibice.**

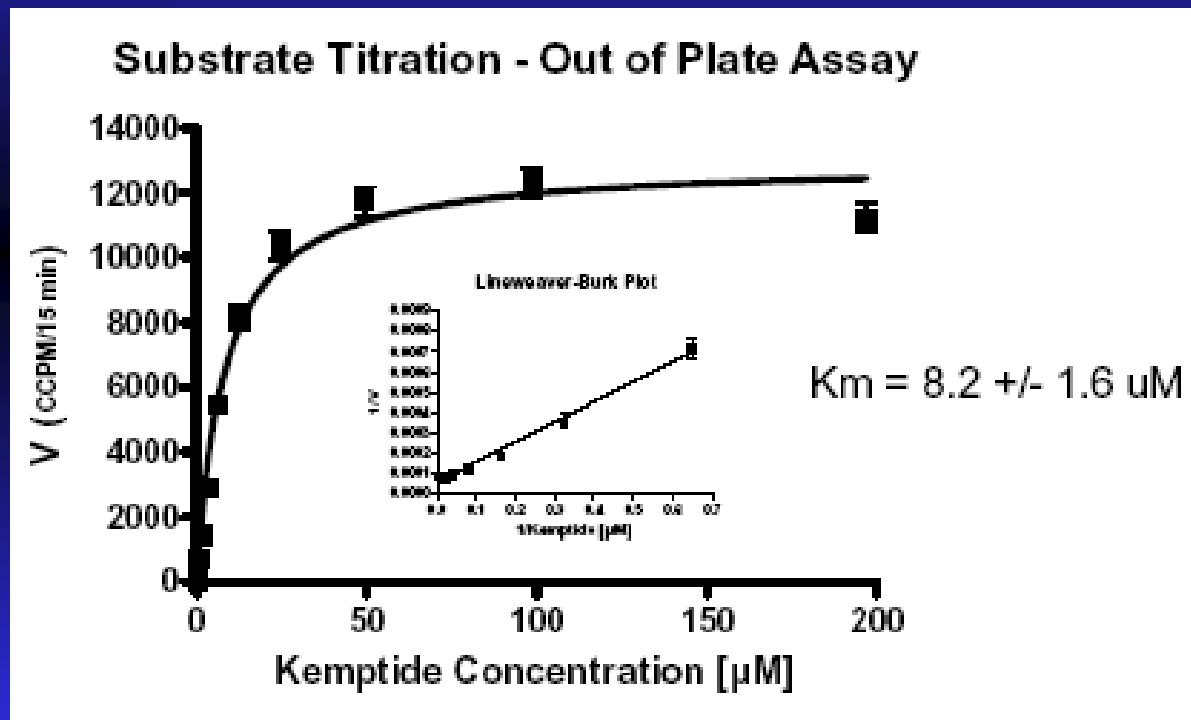


Figure 3. Determination of the Michealis-Menton constant , K_m , for phosphorylation of kemptide by Protein Kinase A. K_m values were determined by non-linear regression analysis of the curve using Prizm fitting software (www.graphpad.com). Linear transformation of kinetic data (Lineweaver-Burke analysis) was performed using Prizm fitting software.

- **Reakce katalyzované 2: heterogenní katalýza, chemisorpce a pokrytí povrchu, adsorpční izotermy (Langmuirova, BET, Freundlichova, Temkinova), uni a bimolekulární reakce na povrchu, inhibice produktem.**
- **Reakce řetězové: iniciace, propagace, terminace, reakce radikálové, reakce větvené, polymerace, hoření, exploze.**

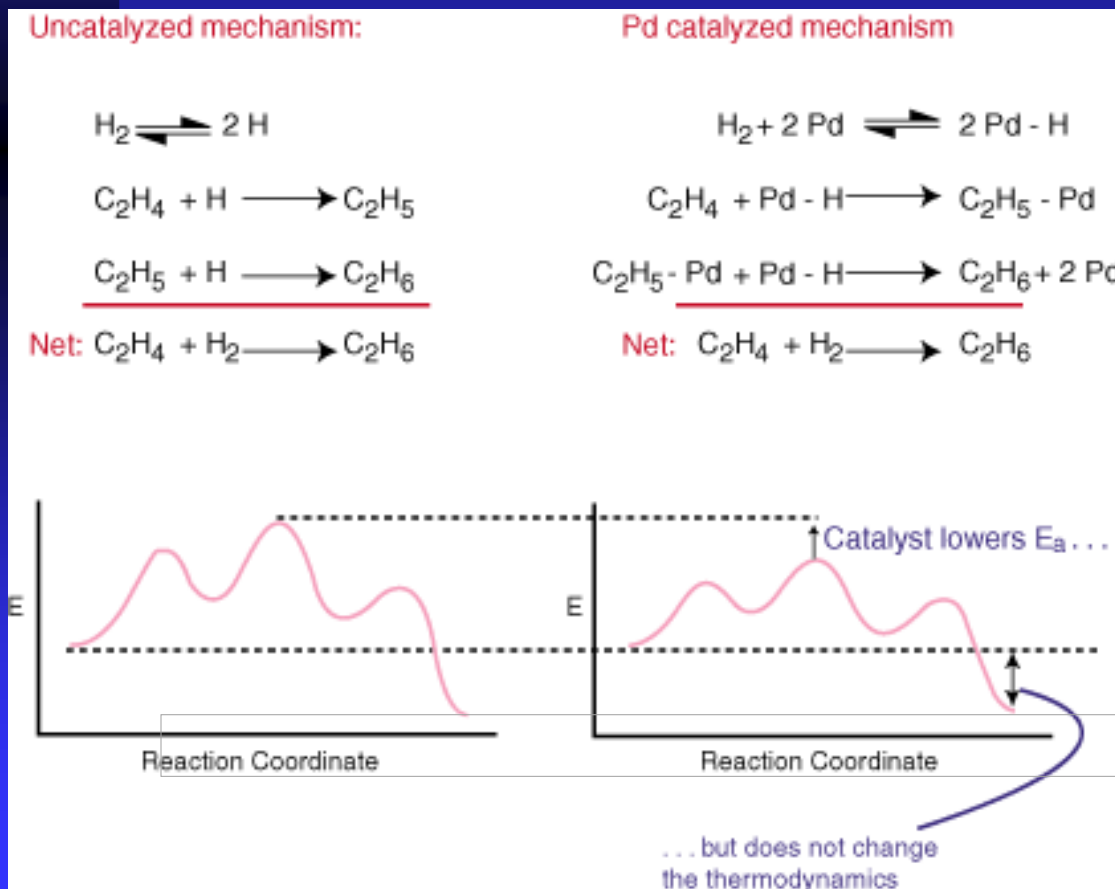
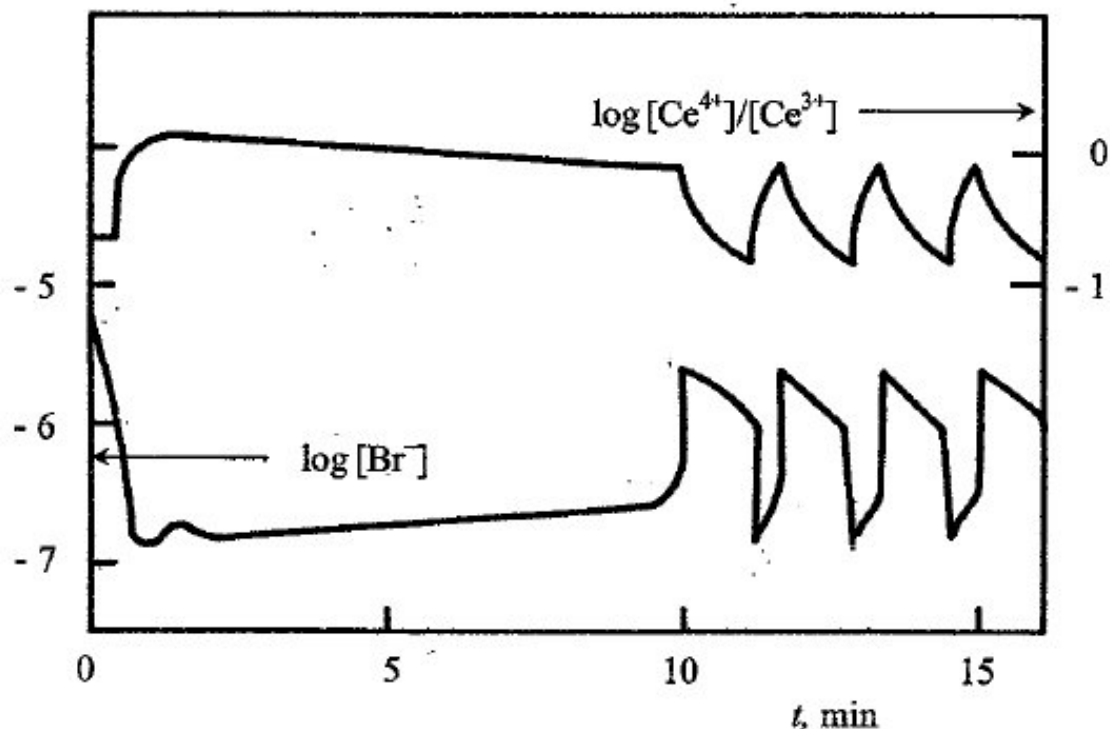


Figure 1.10: Mechanisms of ethylene hydrogenation

- **Reakce oscilující: oscilátory (Lotka-Volterra, Brusselátor, Oregonátor), limitní cyklus, rekurentní rovnice Metody relaxační: teplotní, tlakový skok, ultrazvuk, mikrovlny.**



Obr. 7-10. Oscilace koncentrací kationtů ceru a bromidových aniontů při katalytické oxidaci malonové kyseliny bromičnanem. Křivky pro případ, kdy reakce startuje bez iontů Br^- . V počáteční fázi reakce je těchto iontů trvale nedostatek a vzniklé kationty Ce^{4+} oxidují nebromovanou kyselinu malonovou, při čemž nevznikají ionty Br^- . Oscilace začnou, až když se dostatek bromičnanu zredukuje na ionty Br^- , takže jejich koncentrace dosáhne úrovně potřebné pro oscilace.

- **Závislost rychlostní konstanty na teplotě 1: Arrheniova rovnice, srážková teorie, pravděpodobnostní faktor, Lindemannova teorie unimolekulárních reakcí.**
- **Závislost rychlostní konstanty na teplotě 2: plochy potenciální energie aktivovaný komplex, Eyringova rovnice, reakční termodynamika.**
- **Mechanismy difúze. Látkové toky a difúzní koeficienty. 1 a 2. Fickův zákon. Analytické a numerické řešení difúzních rovnic, potenciálních soustavách.**

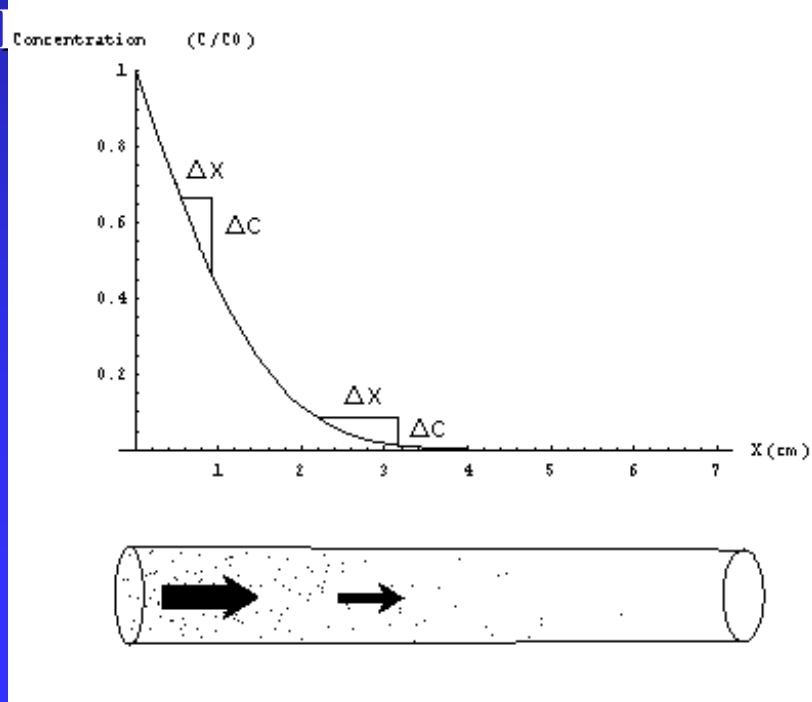


Figure 3: During the first minute of exposure the concentration profile in the tube is more steep at the opening than deeper in the tube. Shown here is the profile after 5 seconds. As a result of Fick's Law the mass flow is larger at the opening than deeper inside.

- **Elektrodová kinetika Mechanismus přenosu elektronu v~homogenním a v~heterogenním prostředí (na rozhraní elektroda/roztok), Marcusova teorie, přepětí, Butlerova a Volmerova rovnice, koeficient přenosu náboje, rychlost elektrodové reakce, elektrodový proces s~chemickou reakcí (předřazená, vřazená a následná chemická reakce), heterogenní rychlostní konstanta, vyhodnocení heterogenních rychlostních, konstant pomocí běžných elektrochemických metod.**

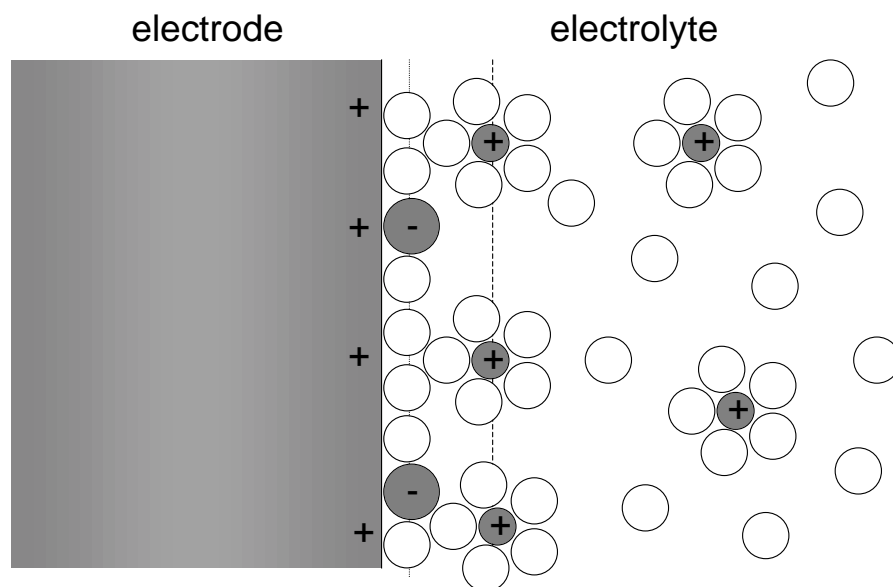


Figure 1: Schematic of the electrode-electrolyte interface.