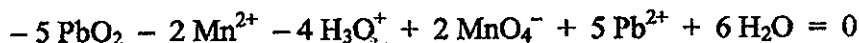
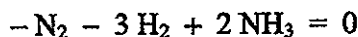


kde B je obecný symbol pro reaktanty i produkty a ν_B je stechiometrický koeficient složky B, který je záporný pro reaktanty (zanikají) a kladný pro produkty (vznikají), např.:



Tento zápis se používá především tehdy, když stechiometrická rovnice je součástí fyzikálně chemických výpočtů, např. termodynamických nebo chemicko-kinetických výpočtů.

ROZSAH REAKCE (*extent of reaction*), ξ , je definován jako látkové množství základních reakčních obrátů uskutečněných od okamžiku zahájení chemické reakce do dané reakční doby t . Rozsah reakce vypočítáme z rovnice:

$$\xi = \frac{n_B^t - n_B^0}{\nu_B} = \frac{\Delta n_B^t}{\nu_B} \quad (1-3)$$

kde n_B^t resp. n_B^0 jsou látková množství složky B v reakční soustavě po uplynutí reakční doby t resp. na počátku reakce ($t = 0$), ν_B je stechiometrický koeficient složky B a Δ označuje změnu veličiny v časovém intervalu od 0 do t . Základní jednotkou rozsahu reakce je mol základních reakčních obrátů. Odtud je zřejmé, že rozdíl mezi počtem základních reakčních přeměn a rozsahem reakce je stejný, jako mezi počtem částic a jejich látkovým množstvím. V obou případech se jedná o počet jednotek (tj. základních reakčních přeměn nebo částic), vyjádřený chemickou jednotkou počtu, kterou je 1 mol.

Rozsah reakce je extenzivní veličina. Jeho hodnota tedy závisí na velikosti soustavy; nezávisí ale na volbě reaktantu či produktu, avšak jen tehdy, je-li koncentrace meziproductů v soustavě zanedbatelná vůči koncentracím reaktantů a produktů! Např. pro syntézu amoniaku z prvků je rozsah reakce definován následujícími vztahy:

$$\xi = \frac{n_{\text{N}_2}^t - n_{\text{N}_2}^0}{-1} = \frac{n_{\text{H}_2}^t - n_{\text{H}_2}^0}{-3} = \frac{n_{\text{NH}_3}^t - n_{\text{NH}_3}^0}{2} \quad (1-4)$$

ZÁKONY ZACHOVÁNÍ PLATNÉ PRO CHEMICKÉ REAKCE

- **Zákon zachování hmotnosti** (*law of mass conservation*). Úhrnná hmotnost reaktantů dané chemické reakce je rovna úhrnné hmotnosti produktů touto reakcí vzniklých.

Při chemických reakcích reakční soustavy se svým okolím vyměňují zanedbatelná množství energie. Nicméně, tyto reakční energie jsou tak nízké, že prakticky nemají vliv na hmotnost soustavy počítanou podle Einsteinova vztahu ekvivalence hmotnosti a energie: $\Delta E = \Delta mc^2$. Proto pro chemické reakce obecně platí zákon zachování hmotnosti, který se při odvozování chemických rovnic používá ve formě následujících dílčích zákonů zachování.

- **Zákon zachování atomových jader** vyplývá přímo z definice chemických reakcí, neboť při nich zůstávají atomová jádra nedotčena. Proto na obou stranách chemické rov-

nice musí být stejné počty atomů každého v rovnici se vyskytujícího prvku (tj. jeho symbolů).

- **Zákon zachování elektronů.** Počet elektronů v soustavě se chemickou reakcí nemění. Úhrnné počty elektronů reaktantů a produktů musí být shodné (prakticky se bilancují jen valenční elektrony). Tato podmínka je důležitá zejména pro bilancování reakcí, v nichž participují radikály a koordinační částice.
- **Zákon zachování elektrického náboje.** Úhrnný elektrický náboj reaktantů je roven úhrnnému elektrickému náboji produktů. To znamená, že v chemické rovnici musí být úhrnné nábojová čísla produktů a reaktantů shodná. Tento zákon je důležitý zejména pro bilancování iontových a redoxních reakcí, v jejichž chemických rovnicích neuvádíme párové ionty, které se chemickou reakcí nemění.

1.2 KLASIFIKACE CHEMICKÝCH REAKCÍ

Reakce jsou v chemii diskutovány a analyzovány z řady hledisek. Proto je klasifikujeme podle různých kritérií, z nichž nejběžnější jsou následující kritéria (výčet není úplný!).

- Podle typu změn chemické stavby strukturních částic: substituce, adice, přesmyk (izomerizace), eliminace (fragmentace), disociace, disproportionace, rekombinace (kombinace), polymerizace, depolymerizace, degradace, redukčně-oxidační reakce (redox reakce), protolytické (acidobazické) reakce, autoionizace atd.
- Podle charakteru reakčního činidla (což je zpravidla reaktant s nejvyšší reaktivitou) rozlišujeme reakce: elektrofilní, nukleofilní a radikálové.
- Podle chemické podstaty reakčního činidla nebo typu fyzikálního děje rozhodujícího pro vyvolání dané reakce: hydrolýza, alkoholýza, autoprotolýza, elektrolytická reakce, fotochemická reakce, pyrolýza apod.
- Podle počtu fází reagující soustavy rozlišujeme reakce homogenní (v plynné nebo kapalné soustavě) a reakce heterogenní, které dále dělíme podle typu zúčastněných fází: (g)-(s), (g)-(l), (l)-(s), (l)-(l), (s)-(s) apod.
- Podle přítomnosti katalyzátoru rozlišujeme reakce nekatalyzované a katalyzované, a ty pak podle typu katalyzátoru na reakce katalyzované komplexy přechodových kovů, acidobazicky, enzymově apod., podle mísitelnosti katalyzátoru s ostatními složkami reakční směsi na heterogenně katalyzované a homogenně katalyzované, atd.

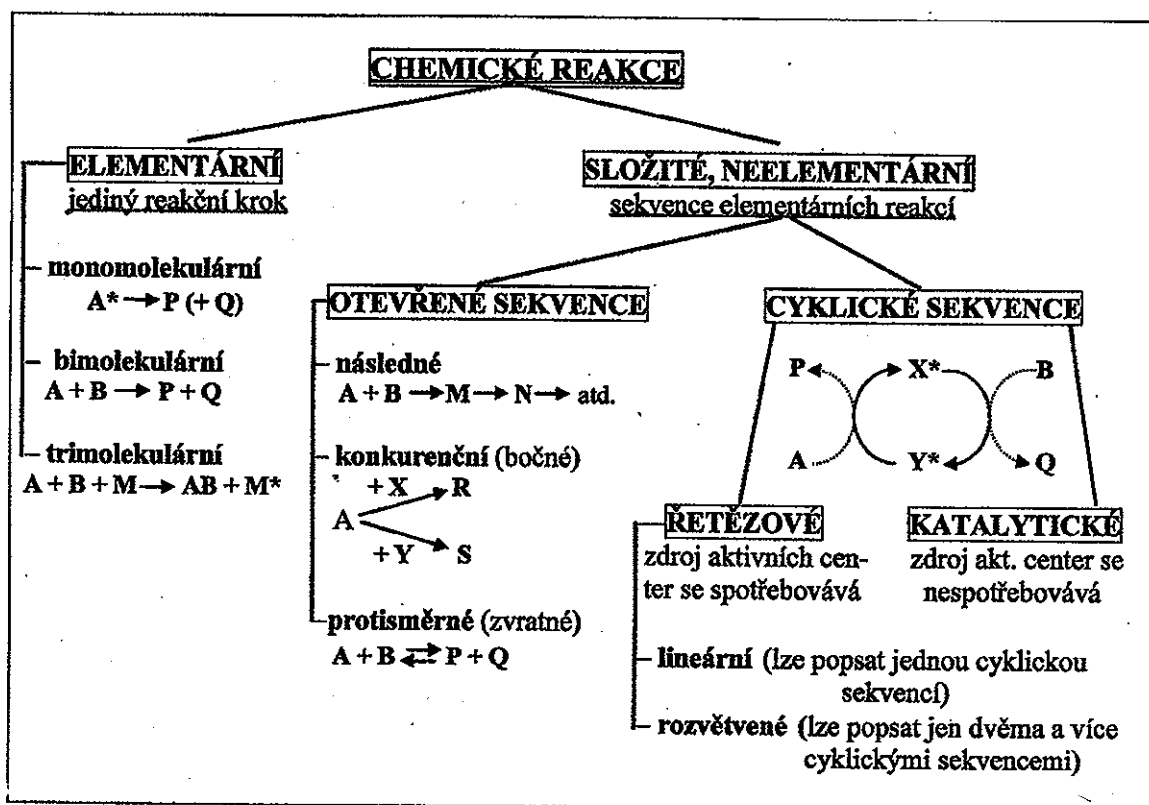
Je-li diskutováno několik aspektů chemických reakcí najednou, klasifikační kritéria se kombinují, např.: kysele katalyzovaná nukleofilní substituce, nukleofilní adice na fázovém rozhraní (l)-(l), termická disociace, fotochemicky iniciovaná radikálová polymerizace apod.

CHEMICKO KINETICKÁ KLASIFIKACE REAKCÍ je založena na složitosti jejich mechanismů, tj. počtu elementárních kroků, kterými se výsledná reakce uskutečňuje. Podle tohoto kritéria dělíme reakce na elementární a složité. Složité reakce pak dále dělíme

podle způsobu vzájemného propojení elementárních kroků, jimiž se tyto reakce uskutečňují.

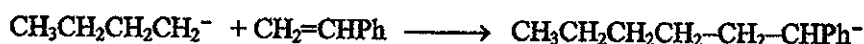
ELEMENTÁRNÍ REAKCE (*elementary reaction*) jsou reakce, při kterých se reaktanty v jediném kroku změň na produkty bez přechodné tvorby jakýchkoli meziproduktů.

MOLEKULARITA (*molecularity*) reakce je rovna počtu částic podílejících se na jednom reakčním obratu elementární reakce. Molekularita je definována výhradně pro elementární reakce! Proto, je-li uvedeno, že daná reakce je mono-, bi- nebo trimolekulární, automaticky to znamená, že se jedná o elementární reakci. Molekularita nabývá hodnot prakticky jen od 1 do 3 a odpovídající reakce se nazývají monomolekulární (*monomolecular*), bimolekulární (*bimolecular*) a trimolekulární (*termolecular*).

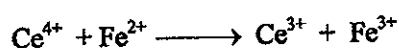


Příklady.

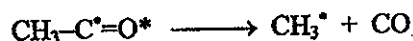
- Adice butylového aniontu na molekulu styrenu (Ph je fenylyl) je bimolekulární reakcí:



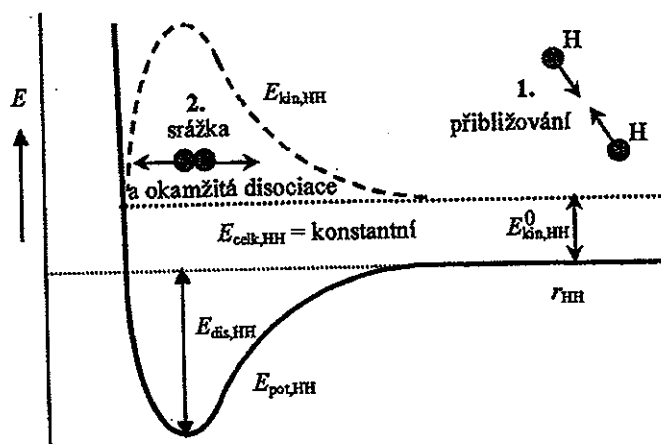
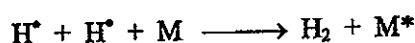
- Přenos elektronu mezi ceričitým a železnatým aniontem je rovněž bimolekulární reakcí:



- Disociace (fragmentace) excitovaného (excitovaný stav symbolizuje index *) acetylového radikálu je monomolekulární reakcí:

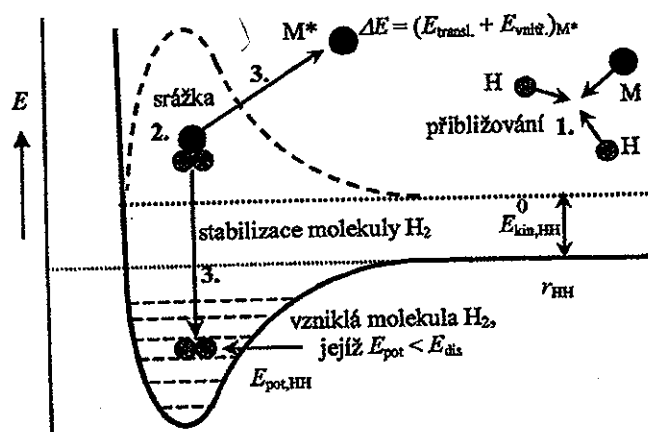


- Rekombinace vodíkových atomů H^* na molekuly H_2 probíhá jako trimolekulární reakce. Vedle dvou radikálů H^* se jí musí zúčastnit nějaká třetí částice, M , která se danou reakcí sice chemicky nezmění, avšak energeticky (translačně, rotačně, vibračně) se značně obohatí. Bez účasti M by se zárodek molekuly H_2 ihned rozpadl, neboť jeho celková energie by byla vyšší než disociační energie molekuly H_2 . (M^* označuje energeticky obohacenou, avšak chemicky nezměněnou částici M).



a) Bimolekulární srážka

Soustava dvou k sobě se blížících atomů H^* má nenulovou energii, která je pro vzdálené atomy ($r \rightarrow \infty$) rovna součtu jejich kinetických energií, $E_{\text{kin,HH}}^0$. V okamžiku srážky vytvoří atomy molekulu H-H , ale jen na dobu jedné valenční vibrace, protože celková energie soustavy $\text{H} + \text{H}$ je konstantní, takže vnitřní energie této "molekuly" převyšuje její disociační energii. Proto se tato molekula ihned rozpadne na atomy.



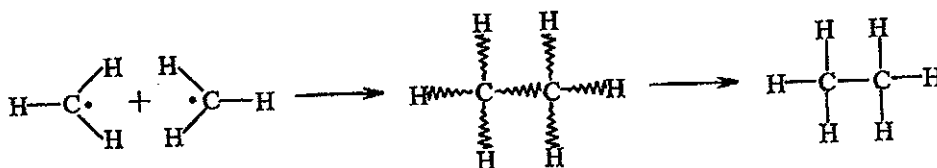
a) Trimolekulární srážka

V tomto případě může v okamžiku srážky molekula H-H , kdy ještě její energie převyšuje energii disociační, předat část této energie částici M , kterou může být molekula nebo atom. Tím soustava H-H sníží svoji energii a vytvoří již stabilní, byť excitovanou molekulu H_2 . Uvolněnou energii si odnáší částice M^* jako svoji energii translační a vnitřní; index * tedy označuje nejen vnitřní, ale i translační excitaci.

Obr. 1.1. Tvorba molekuly ze dvou atomů - trimolekulární reakce

Vedle přenosu energie na částici M se zárodek molekuly H_2 (viz obr. 1-1) může stabilizovat emisí kvanta záření. K tomu však není mnoho času, protože doba meziatomové srážky bývá asi 10^{-13} s, zatímco doba potřebná k emisii cca 10^{-10} s a více. radiační rekombinace atomů se proto uplatňuje jen minimálně k celkové reakci přispívá nejvýše z jedné tisícin.

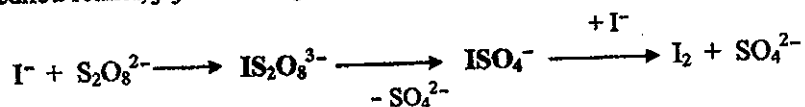
- Rekombinace dvou methylových radikálů probíhá jako bimolekulární reakce, neboť v tomto případě se energie uvolněná vznikem nové vazby C–C může rozptýlit do celkem šesti vazeb C–H a do okolí být předána až při pozdějších mezimolekulárních srážkách nebo emisí záření (u vznikající molekuly H_2 taková možnost není).



SLOŽITÉ (NEELEMENTÁRNÍ) REAKCE (*nonelementary reactions*) se uskutečňují dvěma či více vzájemně propojenými elementárními reakcemi, které tvoří jejich reakční mechanismy. Soustava chemických rovnic popisující reakční mechanismus složité reakce je jejím reakčním schématem.

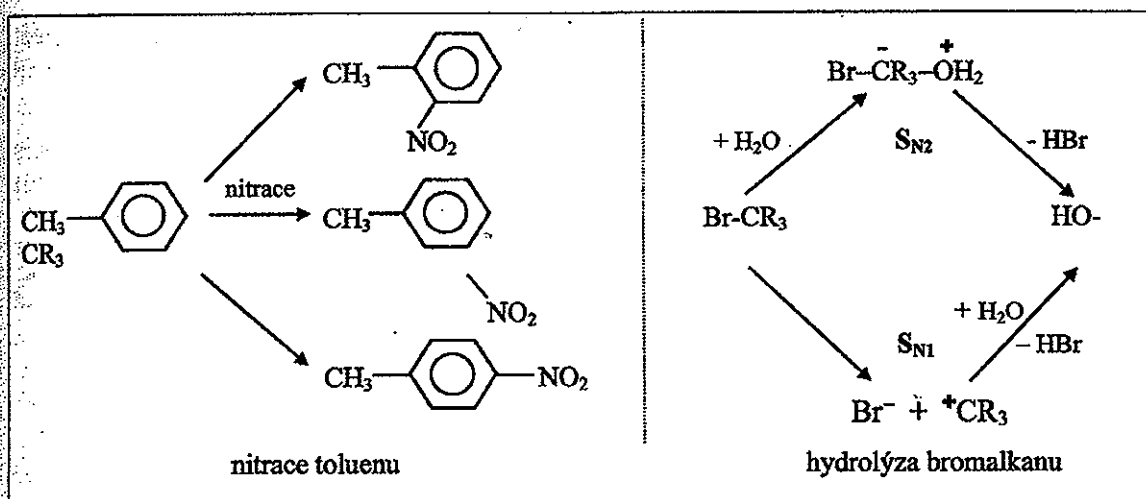
NÁSLEDNÁ (consecutive) REAKCE má své elementární kroky uspořádané do lineární sekvence. Její konečné produkty vznikají přes jeden či více meziproduktů, které lze obvykle detekovat, někdy i izolovat.

Příklad. Oxidace jodidového aniontu peroxosíranovým aniontem: $2 I^- + S_2O_8^{2-} \longrightarrow I_2 + 2 SO_4^{2-}$ je následnou reakcí, jejímiž meziprodukty jsou aniony $IS_2O_8^{3-}$ a ISO_4^- ; mechanismus:

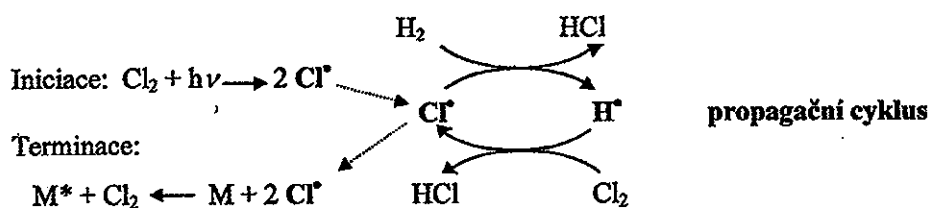


KONKURENČNÍ (competitive) reakce má rozvětvenou sekvenci elementárních kroků. Nejčastěji si konkurují reakce vedoucí od jednoho reaktantu k různým produktům, např. nitrace toluenu do poloh 2, 3 a 4. Pro takové reakce nelze odvodit přesnou chemickou rovnici, ale pouze kvalitativní, protože koncové produkty jednotlivých reakčních cest nejsou ve stechiometrické vazbě! Jiným typem je konkurence reakčních cest vedoucích ke stejným produktům. Tehdy plně platí normální stechiometrické vazby.

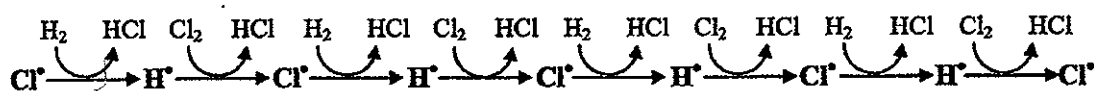
ZVRATNÉ resp. PROTISMĚRNÉ (opposite) REAKCE. Každá elementární reakce je z vratná. Odtud vyplývá, že i všechny složité reakce musí být z vratné, protože jsou výsledkem série propojených elementárních reakcí. Je-li ale reakce provázena velkým poklesem energie soustavy, je prakticky nezvratná, protože při zpětném chodu se nabízí mnoho energeticky schůdnějších cest vedoucích k látkám jiným než jsou původní reaktanty. Tak je tomu např. při explozi nitroglycerolu, kterou asi nikdo nepovažuje za reakci z vratnou.



REAKCE S CYKLICKÝMI SEKVENCEMI ELEMENTÁRNÍCH KROKŮ – se vyznačují periodickým (cyklickým) obnovováním reaktivních meziproduktů v jejich průběh, takže jejich reakční schémata můžeme zapsat v cyklické formě, např. schéma syntézy chlorovodíku z prvků takto:

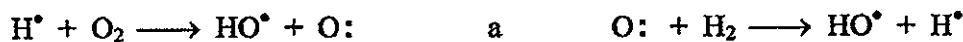


Tuto reakci lze popsat i necyklickým schématem (inicie a terminace jsou vynechány), které je v tomto případě je lineární. Proto říkáme, že se jedná o **lineární řetězovou reakci**.

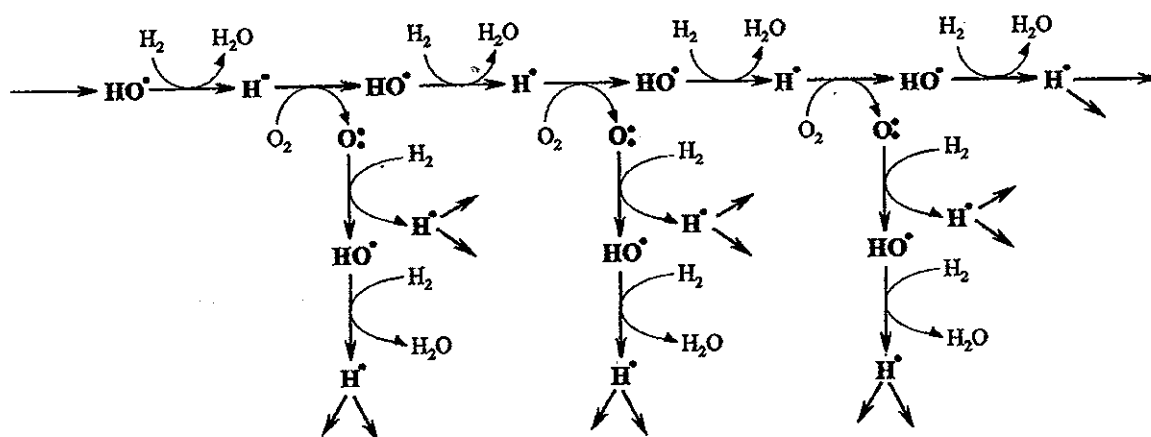


Periodicky se obnovující meziprodukty nazýváme **reakční centra** (*reaction centers*; *US-angl. centres*), **aktivní centra** (*active centers*) nebo **aktivní částice** (*active species*). Jedno v soustavě vzniklé nebo do soustavy dodané reakční centrum indukuje dlouhý řetězec elementárních reakcí – **kinetický řetězec** – jímž vznikají desítky nebo i miliony částic produktů.

Reakce kyslíku s vodíkem v plynné fázi je podstatně komplikovanější, protože při ní se aktivní centra (radikály) nejen regenerují, ale též průběžně množí, a to reakcemi:

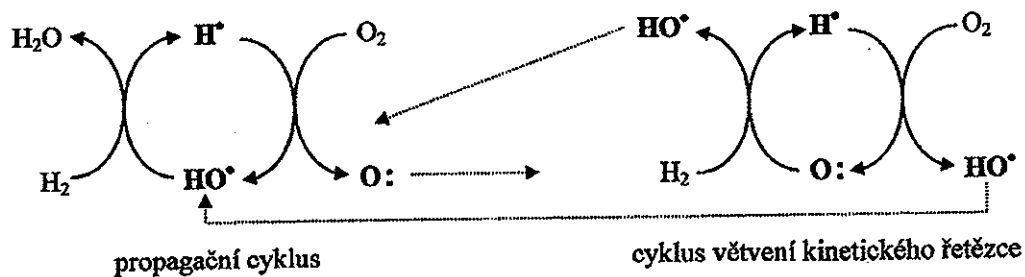


Tuto reakci proto nelze popsat lineárním řetězcem elementárních reakcí, ale pouze rozvětveným řetězcem těchto reakcí (viz obr. 1-2).

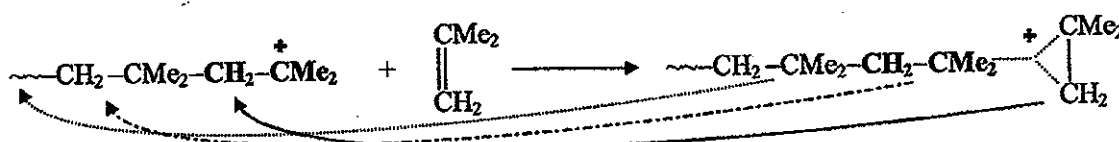


Obr. 1-2. Schéma rozvětvené řetězové reakce zapsané necyklickou formou.

Reakce tohoto typu nazýváme **rozvětvené řetězové reakce**. Nelze je popsat jediným cyklickým schématem, ale přinejmenším dvěma vzájemně spráženými reakčními cykly:

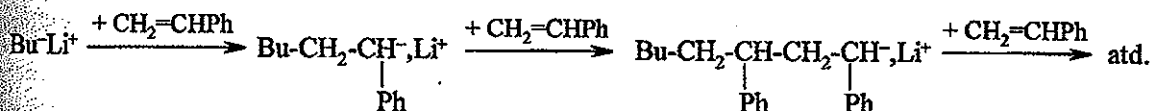


Řetězové reakce nejsou omezeny jen na radikálová aktivní centra. Např. při polymerizaci 2-methylpropenu (isobutylenu) iniciované silnou kyselinou vznikají polymerní makro-molekuly řetězovou reakcí, jejímiž aktivními centry jsou karbokationty, a to karbeniové ionty $\text{CH}_2\text{-CMe}_2^+$ (Me je methyl), které se během propagace mění na π -karbeniové ionty a ty zase zpět na ionty karbeniové:



I tato reakce je lineární řetězovou reakcí, protože její cyklické schéma lze rozvinout do lineární sekvence elementárních kroků.

Lineární řetězovou reakcí je i polymerizace styrenu, $\text{CH}_2=\text{CHPh}$ (kde Ph je fenyl), iniciovaná např. butyllithiem, BuLi. Tato reakce probíhá na aniontových aktivních centrech, jejichž náboj je kompenzován lithnými kationty:



Řetězové reakce lze tedy klasifikovat podle charakteru jejich reakčních center:

- **radikálové řetězové reakce** (*radical chain reactions*) - jejich aktivními centry jsou radikály, R^\bullet , tj. částice s nespárovanými valenčními elektrony;
- **aniontové řetězové reakce** (*anionic chain reactions*) - jejich aktivními centry jsou aniony, R^- ;
- **kationtové řetězové reakce** (*cationic chain reactions*) - jejich aktivními centry jsou kationty, R^+ .

Při iontových řetězových reakcích jsou v reakční směsi vždy přítomné párové proti-ionty, neboť musí být dodržena podmínka elektroneutality.

DÍLČÍ PROCESY ŘETĚZOVÝCH REAKCÍ

- Initiace** (*initiation*) je otevřená sekvence elementárních reakcí, kterou z přítomného iniciátoru nebo přímo z molekul reaktantů vznikají aktivní centra vstupující do propagace, např.: $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}^\bullet$; $\text{ROOH} \rightarrow \text{RO}^\bullet + \text{HO}^\bullet$ (teplotně indukovaná disociace) apod.
- Propagace** (*propagation*) je cyklická sekvence elementárních reakcí, kterou se reaktanty mění na produkty při současné regeneraci aktivních center (viz uvedené příklady).
- Terminace** (*termination*) je otevřená sekvence elementárních reakcí, kterou v soustavě zanikají aktivní centra, např.: $\text{M} + 2\text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}^\bullet$.
- Větvení kinetického řetězce** (*branching of kinetic chain*) je cyklická sekvence elementárních kroků, obvykle včleněná do propagace, kterou se množí aktivní centra. (viz příklad reakce H_2 s O_2). Při větvení kinetického řetězce aktivní centra vznikají způsobem zásadně odlišným od iniciace!

KATALYTICKÉ REAKCE

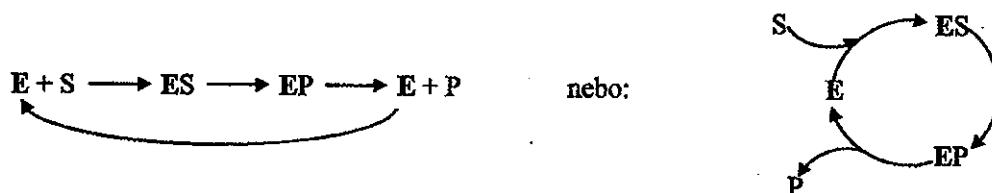
Dosud uvedené reakce s cyklickými sekvencemi elementárních kroků jsou typickými **iniciovanými řetězovými reakcemi**, pro které je charakteristické, že:

- zdroj jejich aktivních center - **iniciátor** (*initiator*) - se při nich spotřebovává;
- aktivní centrum takové reakce, v podstatě defekt elektronové struktury: nespárovaný elektron, kation, anion, není trvale vázáno na jednu konkrétní částici, ale trvale přenášeno na částice nebo skupiny vzniklé z posledních zreagovaných molekul.

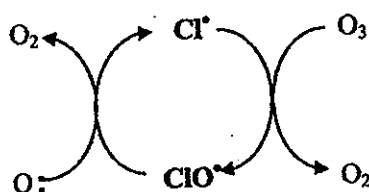
Kvalitativně jinou skupinou reakcí s cyklickými sekvencemi elementárních kroků jsou **reakce katalytické** (*catalytic reactions*), pro které je charakteristické, že:

- zdroj jejich aktivních center - **katalyzátor** (*catalyst*) - se při nich nespotebovává
- aktivní centrum je trvale vázáno ke konkrétní částici katalyzátoru, která cyklickou reakční sekvenci indukuje a během ní nepřechází do částice produktu, jako je tomu v případě iniciovaných řetězových reakcí.

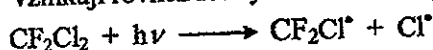
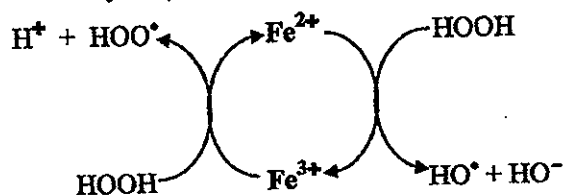
Typickou katalytickou reakcí je enzymově katalyzovaná přeměna substrátu S na produkt P, při které se enzym E periodicky postupně mění na komplex enzym-substrát, ES (aktivace substrátu), komplex enzym-produkt, EP, a nakonec se uvolněním produktu z EP regeneruje. Aktivní centrum je tedy stále na stejné částici enzymu E.



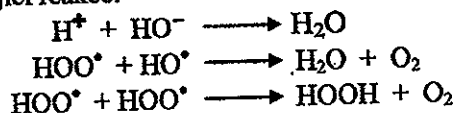
Obdobně je tomu i při reakcích katalyzovaných např. koordinačními sloučeninami, povrchy kovů nebo funkčními skupinami na površích a v pórech pevných látek. I tehdy zůstává nositelem kinetického řetězce konkrétní molekula, skupina, klastř atomů atd. Katalytickými centry však mohou být i částice typu radikálů nebo iontů, jak ukazují následující příklady.

Katalytický rozklad ozonu

Cyklus katalytického rozkladu ozonu radikály Cl^\bullet v horních vrstvách atmosféry, kde je přítomen atomární kyslík O^\bullet : vznikající fotolýzou molekul O_2 . Protože ozon tam vzniká reakcí: $\text{O}_2 + \text{O}^\bullet \longrightarrow \text{O}_3$, je tímto rozkladem zároveň inhibována jeho tvorba. Katalyzující radikály Cl^\bullet vznikají rovněž fotolýzou freonů, např.:

**Katalytický rozklad peroxidu vodíku**

Cyklus katalytického rozkladu peroxidu vodíku ionty železa na vodu a kyslík. Rozklad završují následující reakce:

**1.3 REAKČNÍ RYCHLOST A RYCHLOSTNÍ ROVNICE**

RYCHLOST KONVERZE A RYCHLOST CHEMICKÉ REAKCE. Mějme soustavu, v níž probíhá chemická reakce popsaná obecnou stechiometrickou rovnicí: $\sum_B \nu_B B = 0$. Rychlost změny složení této soustavy v důsledku probíhající reakce můžeme vždy charakterizovat extenzivní veličinou nazývanou **RYCHLOST KONVERZE*** (*rate of conversion* nebo *conversion rate*), ξ' , definovanou jako rychlost změny rozsahu dané reakce:

$$\xi' = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt} \quad \text{jednotka: mol} \cdot \text{s}^{-1} \quad (1-1)$$

Nemění-li se při reakci objem reakční soustavy, $V = \text{konst.}$, což je přibližně splněno při většině laboratorních chemicko-kinetických experimentů, charakterizujeme rychlost změn složení soustavy intenzivní veličinou nazývanou **RYCHLOST REAKCE** (*rate of reaction* nebo *reaction rate*), symbol ν nebo r , definovanou jako rychlost konverze v jednotkovém objemu reakční směsi:

$$\nu = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} \quad (\text{jednotka: mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (1-2)$$

* Termín dle doporučení IUPAC: *Compendium of Chemical Terminology*, Blackwell, Oxford, 1992. Dříve se pro ξ' rovněž používal termín reakční rychlost a veličina ν byla nazývána reakční rychlost při konstantním objemu reakční směsi.