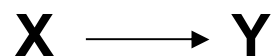


REAKČNÍ KINETIKA

Faktory ovlivňující rychlost chemických reakcí

- Chemická povaha reaktantů - reaktivita
- Fyzikální stav reaktantů – homogenní vs. heterogenní reakce
- Teplota 10 °C – zvýšení rychlosti 2x – 3x
 zvýšení tělesné teploty o 0,5 °C – spotřeba O₂ o 7%
- Katalýza

$$\text{rychlost reakce} = \frac{\text{změna koncentrace}}{\text{čas}} = \frac{\text{mol.l}^{-1}}{\text{s}}$$



$$v = -\frac{d[\mathbf{X}]}{dt} = \frac{d[\mathbf{Y}]}{dt}$$



$$\text{rychlost} \approx [\mathbf{X}]^x [\mathbf{Y}]^y$$

REAKČNÍ KINETIKA



Rychlost chemické reakce, v :

$$v = -\frac{d[\mathbf{X}]}{dt} = k[\mathbf{X}]^x [\mathbf{Y}]^y$$

k rychlostní konstanta

$[\mathbf{X}], [\mathbf{Y}]$ molární koncentrace reagentů

t čas

Rychlost chemické reakce závisí na povaze reagentů (reaktivita, fyzikální stav), jejich koncentraci, teplotě, tlaku, použitém rozpouštědle, případně dalších faktorech.

REAKČNÍ KINETIKA

Vliv teploty

Arrheniova rovnice

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

k rychlostní konstanta

A preexponenciální faktor

E_a aktivační energie

R univerzální plynová konstanta

T absolutní teplota (K)

Srážková teorie rychlosti chemických reakcí: Reaktanty, které se mají chemicky změnit se musí setkat – srazit.

Frekvence srážek - teplota, tlak (většinou isobaricky), koncentrace

Eyringova rovnice (teorie transitního stavu)

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

k_B Boltzmannova konstanta

h Planckova konstanta

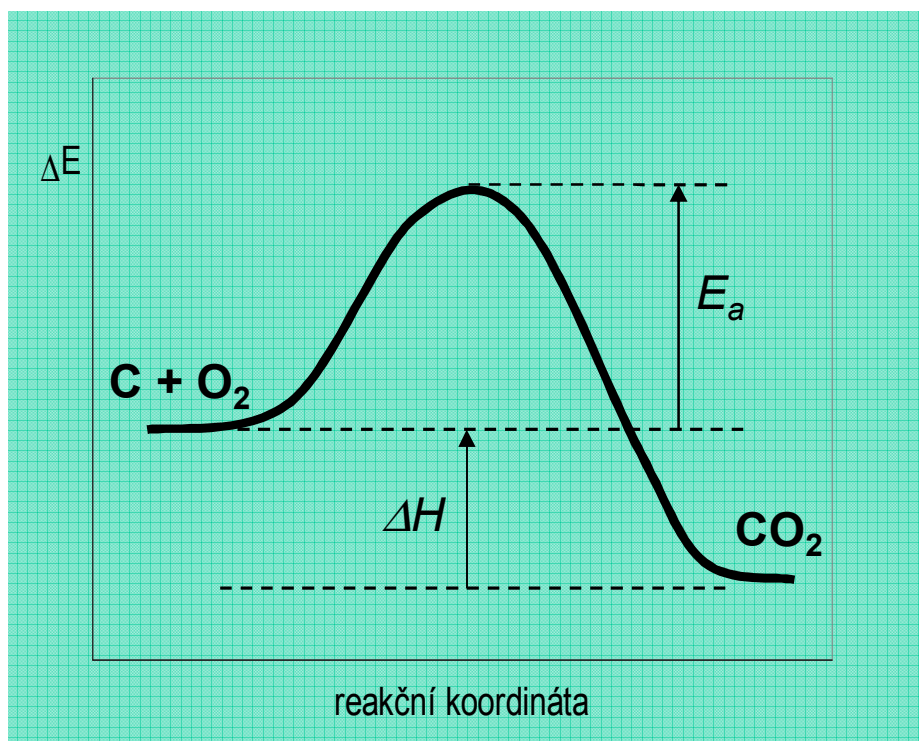
ΔG^\ddagger Gibbsova aktivační energie

REAKČNÍ KINETIKA

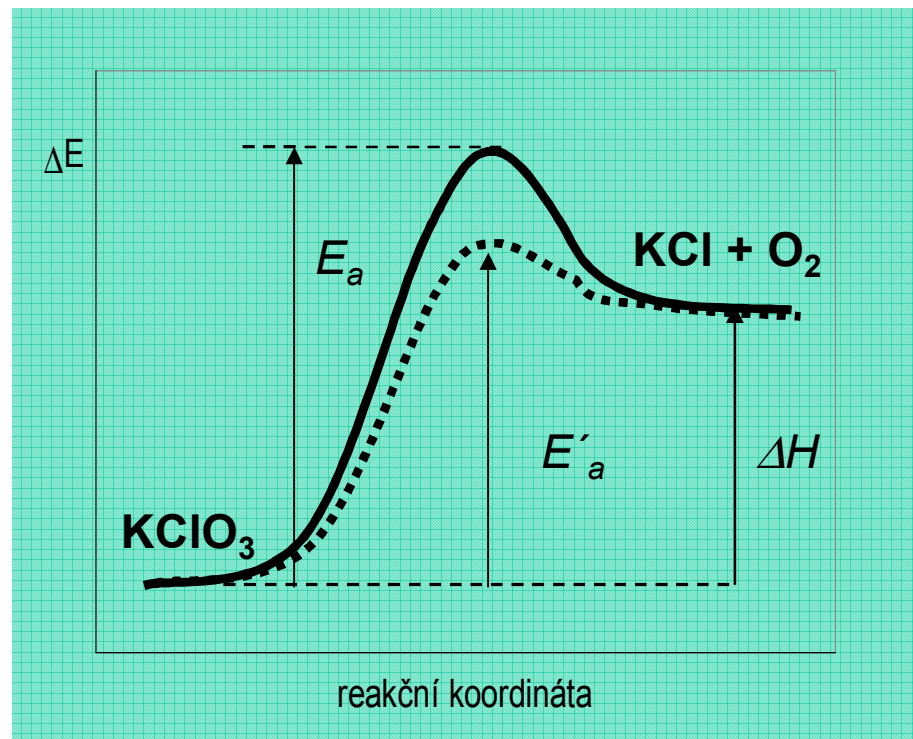
tepelné zabarvení reakce

aktivační energie vs. reakční teplo

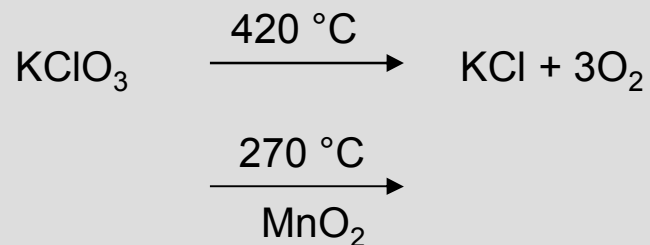
Exotermní reakce



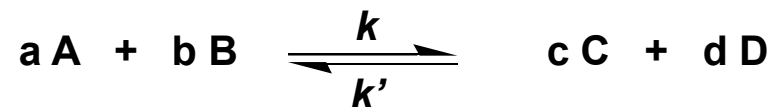
Endotermní reakce



..... katalyzovaná reakce



CHEMICKÁ ROVNOVÁHA



$$v = k[A]^a[B]^b$$

$$v' = k'[C]^c[D]^d$$

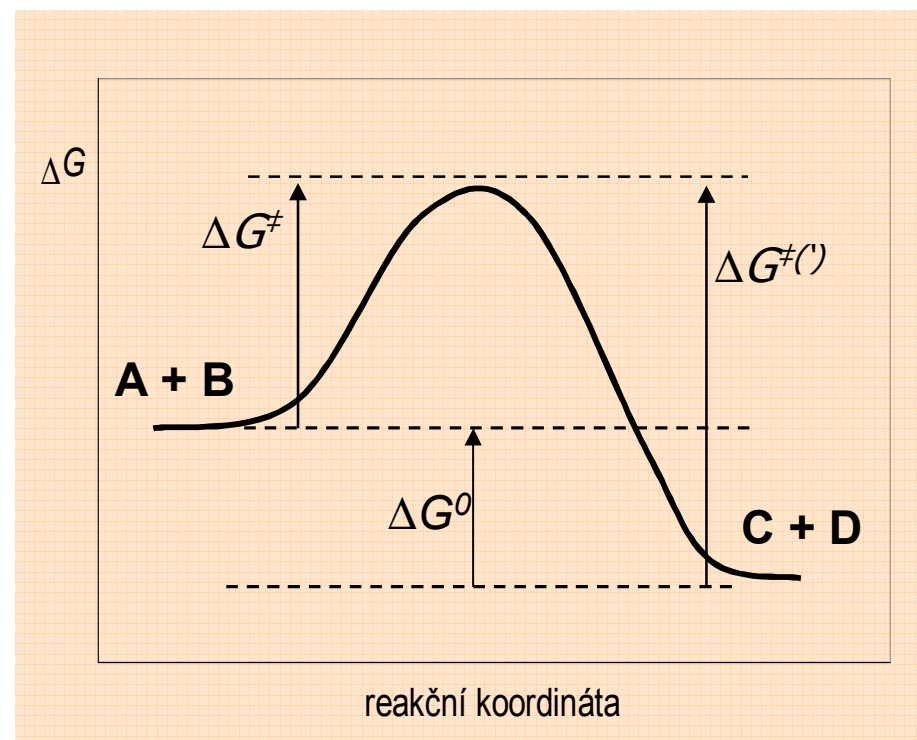
Rovnovážný stav: $v = v'$

$$k[A]^a[B]^b = k'[C]^c[D]^d$$

Rovnovážná konstanta
(Guldberg, Waage)

$$\frac{k}{k'} = K_{eq} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$$



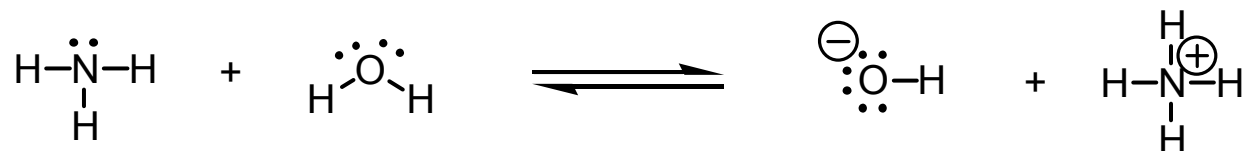
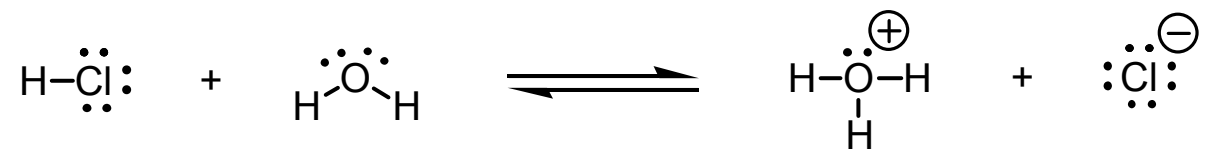
KYSELINY, ZÁSADY A IONTOVÉ SLOUČENINY

ELEKTROLYTY: Sloučeniny jejichž roztoky nebo taveniny vedou elektrický proud.
Vodivost elektrolytů je zprostředkována **ionty**.

Vznik iontů:

- disociace (např. $\text{KCl} = \text{K}^+ + \text{Cl}^-$)

- ionizace

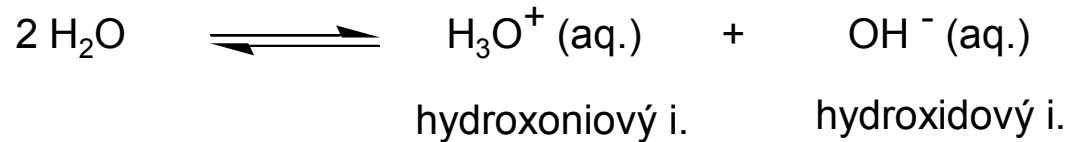


Podle stupně disociace (ionizace) dělíme elektrolyty na slabé a silné.

Hlavními producenty iontů jsou **kyseliny, zásady a soli**.

KYSELINY A ZÁSADY

Autoionizace (disociace) vody



$$K_{eq} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Iontový součin vody:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \quad (25 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$K_{eq} [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14} \text{ mol.l}^{-1}$$

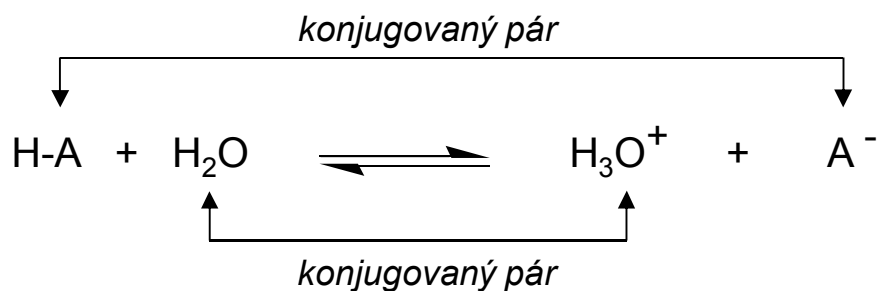
Svante ARRHENIUS (1859 - 1927)

„Kyseliny produkují ionty H^+ v roztocích“
1884 - PhD 1903 - Nobelova cena

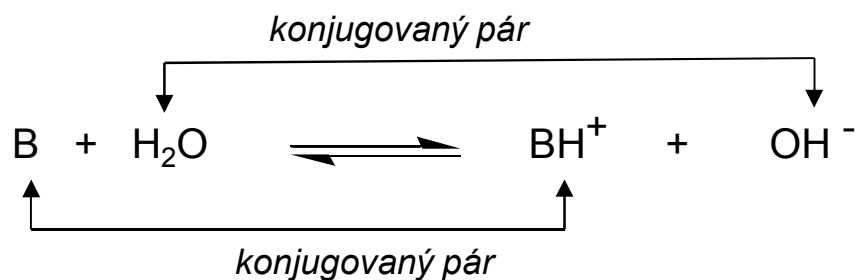
Johannes BRØNSTED (1879 – 1947)

Kyseliny – látky *poskytující* proton (H^+).
Zásady (Báze) – látky schopné přijímat proton (H^+).

IONIZAČNÍ (disociační) KONSTANTA



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$



$$-\log X = \text{pX}$$

$$\text{p}K_a, \text{p}K_b, \text{pH}, \text{pOH}$$

pH < 7 kyselé
pH = 7 neutrální
pH > 7 zásadité

Pro vodné roztoky: $\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$

Hodnoty K_a a pK_a některých kyselin při 25 °C

Kyselina	Vzorec	K_a	pK_a
Chloristá	HClO_4	vysoká	
Jodovodíková	HI	vysoká	
Bromovodíková	HBr	vysoká	
Sírová	H_2SO_4	vysoká	
Chlorovodíková	HCl	vysoká	
Dusičná	HNO_3	vysoká	
Hydroxoniový ion	H_3O^+	55	
Hydrogensíranový ion	HSO_4^-	$1,0 \times 10^{-2}$	2,00
Fosforečná	H_3PO_4	$7,1 \times 10^{-3}$	2,15
Citronová	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	$7,1 \times 10^{-4}$	3,15
Askorbová (vitamin C)	$\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$	$7,9 \times 10^{-5}$	4,10
Octová	CH_3COOH	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74
Uhličitá	H_2CO_3	$4,5 \times 10^{-7}$	6,35
Dihydrogenfosfát	H_2PO_4^-	$6,3 \times 10^{-8}$	7,20
Amoniový ion	NH_4^+	$5,7 \times 10^{-10}$	9,24
Bicarbonát	HCO_3^-	$4,7 \times 10^{-11}$	10,33
Hydrogenfosfát	HPO_4^{2-}	$4,5 \times 10^{-13}$	12,35
Voda	H_2O	$1,8 \times 10^{-16}$	15,74
Hydroxidový ion	OH^-	$\sim 1 \times 10^{-36}$	36

Hodnoty K_b a pK_b některých bazí při 25 °C

Báze	Vzorec	K_b	pK_b
Oxidový ion	O_2^-	$1,0 \times 10^{22}$	
Hydroxidový ion	OH^-	55	
Fosfát	PO_4^{3-}	$2,2 \times 10^{-2}$	1,66
Karbonát	CO_3^{2-}	$2,1 \times 10^{-4}$	3,68
Amoniak	NH_3	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74
Hydrogenfosfát	HPO_4^{2-}	$1,6 \times 10^{-7}$	6,80
Bikarbonát	HCO_3^-	$2,2 \times 10^{-8}$	7,65
Acetát	CH_3COO^-	$5,6 \times 10^{-10}$	9,26
Askorbát	$HC_6H_6O_6^-$	$1,3 \times 10^{-10}$	9,89
Citrát	$H_2C_6H_5O_7^-$	$1,4 \times 10^{-11}$	10,85
Dihydrogenfosfát	$H_2PO_4^-$	$1,4 \times 10^{-12}$	11,85
Sulfát (síran)	SO_4^{2-}	$9,8 \times 10^{-13}$	12,01
Voda	H_2O	$1,8 \times 10^{-16}$	15,74
Nitrát	NO_3^-	velmi malá	
Chlorid	Cl^-	velmi malá	
Hydrogensulfát	HSO_4^-	velmi malá	
Bromid	Br^-	velmi malá	
Jodid	I^-	velmi malá	
Chloristan	$HClO_4^-$	velmi malá	

PUFRY

Tlumivé roztoky

.. tlumí změny pH, tj. přidavek báze nebo kyseliny hodnotu jejich pH výrazně nezmění. Nejlépe se osvědčují směsi slabé kyseliny nebo báze a jejich příslušné soli.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad [\text{HA}] = c_{\text{kys}}(1 - \alpha) + c_s \gamma \approx c_{\text{kys}}$$

$$[\text{A}^-] = c_s(1 - \gamma) + c_{\text{kys}} \alpha \approx c_s$$

Slabé kyseliny a báze hydrolyzují jen málo $\Rightarrow \alpha \ll 1 \gg \gamma$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c_{\text{kys}}}{c_s} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_s}{c_{\text{kys}}} \quad \text{Henderson - Hasselbalch}$$

Př.: acetátový pufr 100ml, kys. octová (AcOH) a octan sodný 1 mol/l : 1 mol/l $\Rightarrow \text{pH} = 4.74$
 přidavek 1 ml HCl o $c = 1 \text{ mol/l}$ $\Rightarrow c(\text{AcOH}) = 1.00 \text{ mol/l}$; $c(\text{AcONa}) = 0.98 \text{ mol/l}$
 $\text{pH} = 4.74 - 0.009 = 4.73$

1 ml HCl ($c = 1 \text{ mol/l}$) do 100 ml vody $\text{pH} = 7$ $\Rightarrow c(\text{HCl}) = 0.0099 \Rightarrow \text{pH} = 2.004$

karbonátový pufr v krvi ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2(\text{aq})$) $\text{pH} = 6,51$

fosfátový pufr v buňkách ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$) $\text{pH} = 7,2$

OXIDAČNĚ REDUKČNÍ (REDOXNÍ) REAKCE

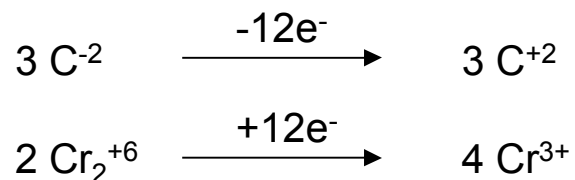
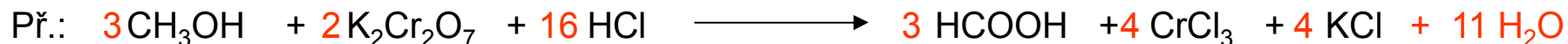
Oxidační stupeň (číslo) – mocenství

Formální náboj atomu v molekule (iontu), který získá, pokud jsou vazebné elektrony přisouzeny atomům s vyšší elektronegativitou. Elektrony na vazbách atomů stejného druhu se neuvažují.

Redoxní reakce – takové reakce, při kterých dochází ke změnám mocenství atomů v reagujících sloučeninách.

Oxidace = zvyšování mocenství (odebírání elektronů, např. vazby k O)

Redukce = snižování mocenství (dodávání elektronů, např. vazby k H)



OXIDAČNĚ REDUKČNÍ (REDOXNÍ) REAKCE

Redukční potenciál (E)

potenciál elektrodové reakce zapsané jako redukce.

Nelze stanovit absolutně => arbitrárně stanoven nulový **standardní redukční potenciál** pro reakci:



Redoxní reakce probíhají spontánně ve směru pozitivnějšího E.

$$E_x = E_x^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{x^{n+}}$$

(Nernst)

Standard Reduction Potentials (at 25 °C)

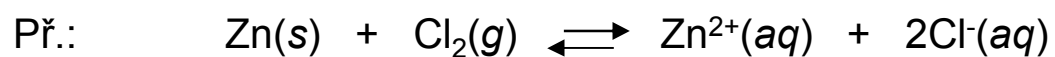
Half-Reaction	E° (volts)
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-(\text{aq})$	+2.87
$\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.69
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.49
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.46
$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}(\text{s})$	+1.42
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+1.36
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-(\text{aq})$	+1.07
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.77
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-(\text{aq})$	+0.54
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	+0.17
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s})$	-0.13
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{s})$	-0.14
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{s})$	-0.25
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{s})$	-0.28
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{s})$	-0.40
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s})$	-0.44
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{s})$	-0.74
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{s})$	-1.66
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{s})$	-2.37
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}(\text{s})$	-2.71
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{s})$	-2.76
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}(\text{s})$	-2.92
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}(\text{s})$	-3.05

OXIDAČNĚ REDUKČNÍ (REDOXNÍ) REAKCE

Předpověď směru samovolné reakce:

Redoxní reakce (článek)

$$E_{\text{čl}}^0 = E_{\text{red}}^0 - E_{\text{ox}}^0$$



$$E_{\text{Zn}}^0 = -0,76$$

$$E_{\text{Cl}}^0 = +1,36$$

$$E_{\text{čl}}^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{eq}} = \frac{0,0592}{n} \log K_{\text{eq}}$$

(Nernst-Peters)

$$E_{\text{čl}}^0 = 1,36 - (-0,76) = 2,12 = \frac{0,0592}{n} \log K_{\text{eq}}$$

$$K_{\text{eq}} = 4 \times 10^{71}$$

Standardní elektrodové potenciály některých elektrod při 25 °C

Elektroda	$\frac{E^\circ}{V}$	Elektroda	$\frac{E^\circ}{V}$
Li ⁺ /Li	-3,01	Ni ²⁺ /Ni	-0,23
K ⁺ /K	-2,92	Sn ²⁺ /Sn	-0,14
Ba ²⁺ /Ba	-2,92	Pb ²⁺ /Pb	-0,126
Sr ²⁺ /Sr	-2,89	H ⁺ /H ₂	0,000
Ca ²⁺ /Ca	-2,84	Cu ²⁺ /Cu	+0,344
Na ⁺ /Na	-2,713	OH ⁻ /O ₂	+0,401
Mg ²⁺ /Mg	-2,38	Cu ⁺ /Cu	+0,52
Al ³⁺ /Al	-1,66	I ⁻ /I ₂	+0,536
Zn ²⁺ /Zn	-0,763	Hg ²⁺ /Hg	+0,798
Fe ³⁺ /Fe	-0,44	Ag ⁺ /Ag	+0,799
Cd ²⁺ /Cd	-0,402	Br ⁻ /Br ₂	+1,066
Tl ⁺ /Tl	-0,335	Cl ⁻ /Cl ₂	+1,358
Co ²⁺ /Co	-0,27	F ⁻ /F ₂	+2,85
I ⁻ , AgI(s)/Ag	-0,152	Cl ⁻ , AgCl(s)/Ag	+0,222
Br ⁻ , AgBr(s)/Ag	+0,071	Cl ⁻ , Hg ₂ Cl ₂ (s)/Hg	+0,268
OH ⁻ , HgO(s)/Hg	+0,098	SO ₄ ²⁻ , Hg ₂ SO ₄ (s)/Hg	+0,615
Br ⁻ , Hg ₂ Br ₂ (s)/Hg	+0,140	SO ₄ ²⁻ , PbSO ₄ (s)	
Cr ³⁺ /Cr ²⁺	-0,41	PbO ₂ (s)/Pb	+1,685
Ti ³⁺ /Ti ²⁺	-0,37	BrO ⁻ /Br ⁻	+1,33
Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺	+0,154	MnO ₂ /Mn ²⁺	+1,236
Cu ²⁺ /Cu ⁺	+0,167	ClO ₄ ⁻ /Cl ⁻	+1,35
[Fe(CN) ₆] ³⁻ /[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	+0,356	ClO ₃ ⁻ /Cl ⁻	+1,45
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	+0,771	PbO ₂ /Pb ²⁺	+1,456
Hg ²⁺ /Hg ₂ ²⁺	+0,905	Mn ³⁺ /Mn ²⁺	+1,51
chinhydronová (a _{H⁺}) = 1	+0,699	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	+1,61