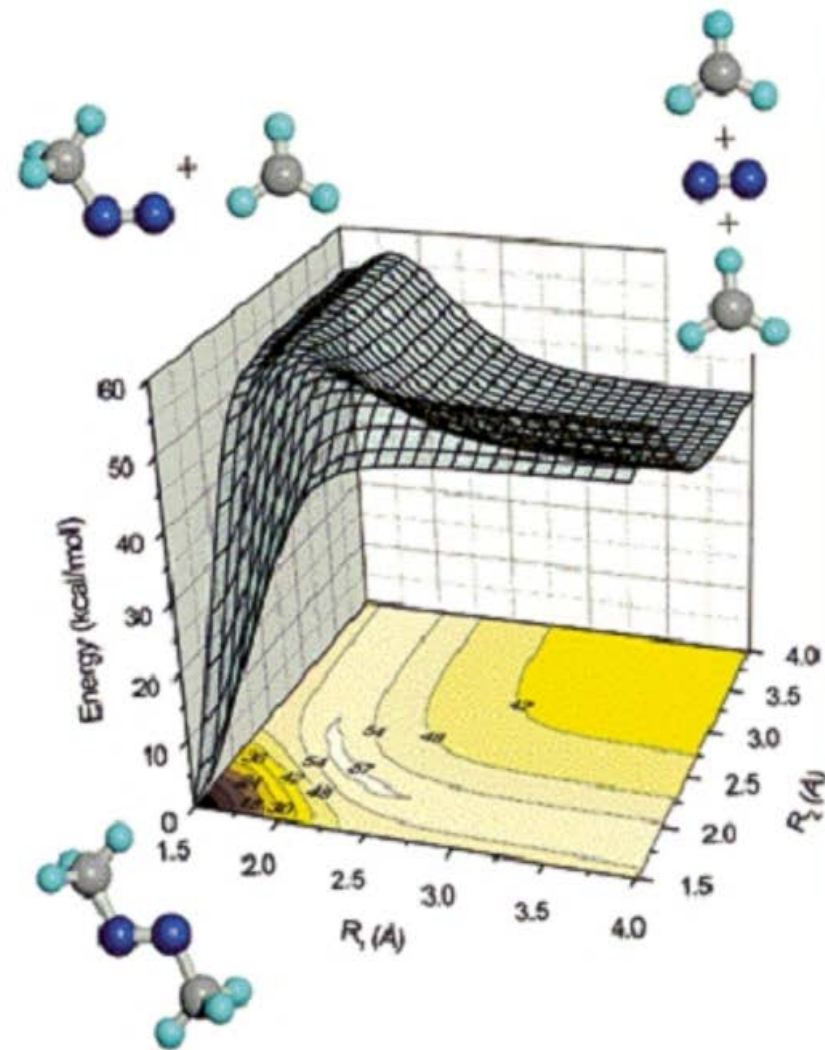
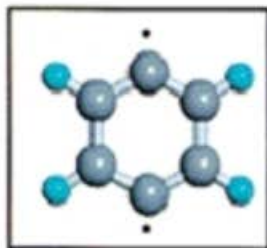
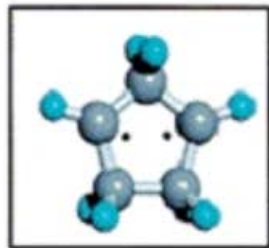
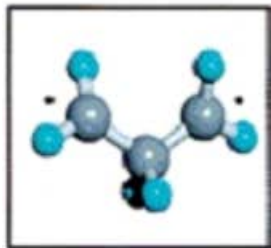


# 11. Chemická dynamika

Reactive Intermediates



- časový vývoj chemické reakce
- detailní průběh procesu
- mechanismus
- kvantitativní popis pomocí diferenciálních rovnic
- numerická integrace soustavy rovnic
- experiment (po nanosekundovou škálu)
- teoretický popis

# TRANSPORT

nutná podmínka reakce je setkání molekul

*extrémy*: molekuly v tuhé fázi (matrici) – reakce řízené difúzí

nucený transport (mechanické míchání, ultrazvuk, ...)

samovolný transport – tepelný pohyb – difúze

difúze

- ⇒ vyrovnává koncentrace
- ⇒ je tím intenzivnější, čím jsou větší rozdíly koncentrací
- ⇒ končí vyrovnáním koncentrací (tepelný pohyb ne)
- ⇒ má jako kvantitativní míru tok látky (proti gradientu)
- ⇒ je změna koncentrace v prostoru i v čase  $(x, y, z, t)$
- ⇒ je makroskopicky popsána **Fickovými zákony**

## první Fickův zákon

difúzní tok  $\vec{J}$

(tok látky jednotkovou plochou za jednotku času)

je přímo úměrný zápornému **gradientu** (spádu) koncentrace

$$J_x = -D \frac{dc}{dx} \quad \dots \quad \vec{J} = -D \operatorname{grad} c = -D \vec{\nabla} c = \left( \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k} \right) c$$

$D$  je difúzní koeficient

(závisí jak na difundující látce, tak na prostředí, v němž difúze probíhá)

makroskopická „příčina“ difúze je rozdíl koncentrací  
mikroskopicky je difúze projevem chaotického pohybu

## druhý Fickův zákon

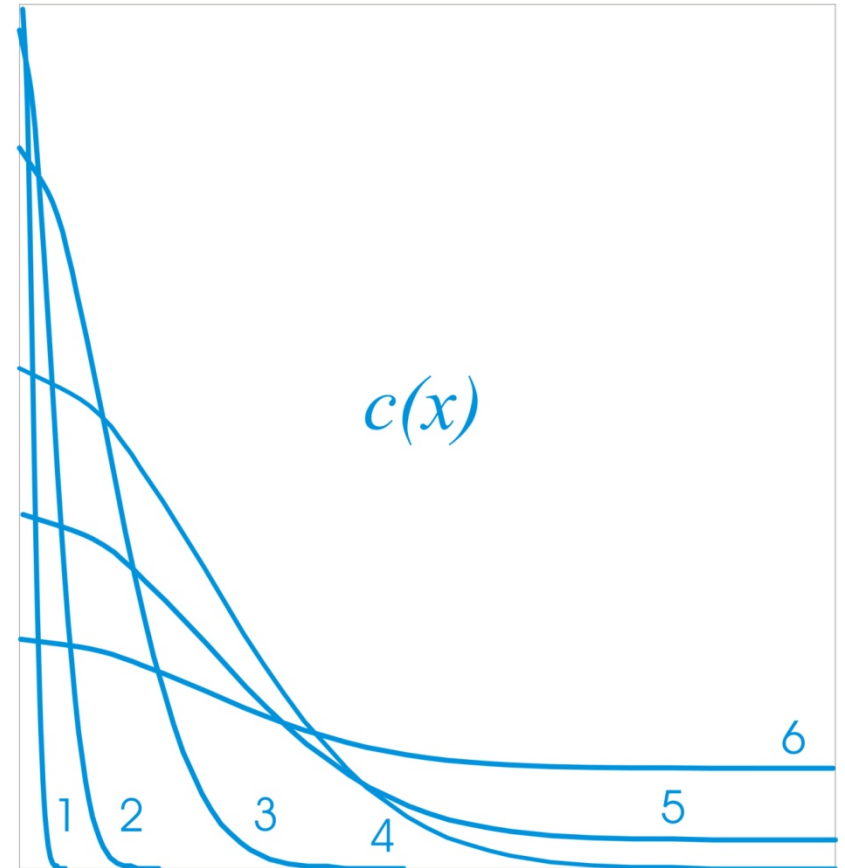
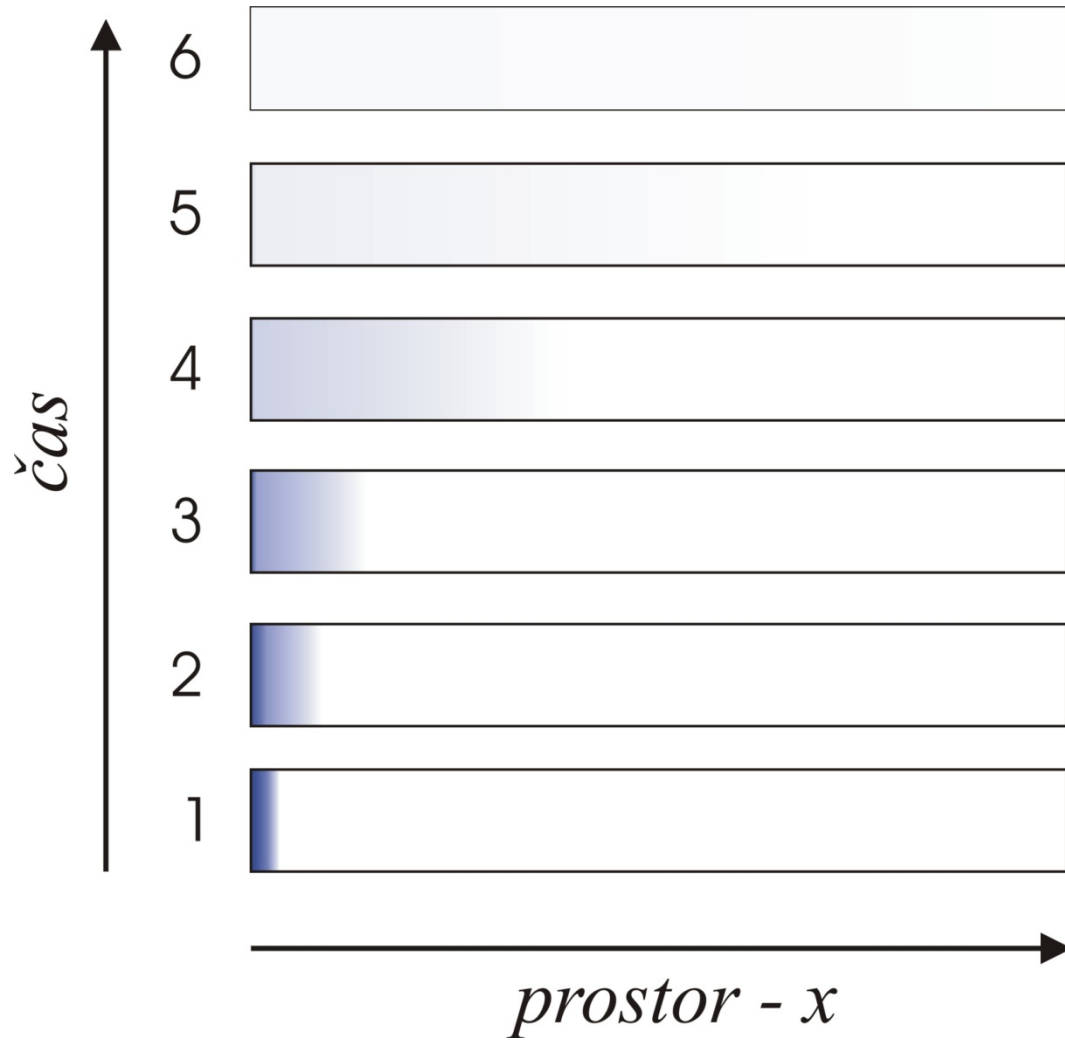
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \dots \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \vec{\nabla}^2 c = D \Delta c = D \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) c$$

(je důsledkem 1. FZ a látkové bilance)

řešením je  $c(x, y, z, t)$

1. FZ: o velikosti difúzního toku rozhoduje **strmost**
  2. FZ: o časové změně koncentrace rozhoduje **křivost**
- $c(x, y, z)$

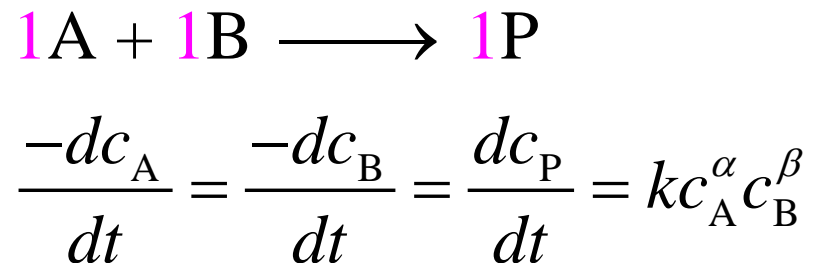
## náhodný pohyb → Gaussovo rozdělení



## Reakční rychlost ... rychlost změny koncentrace

- každá chemická reakce má svoji rychlostní rovnici (**zákon rychlosti**)
- změny látkových množství reakčních složek jsou závislé
- nejčastěji formulujeme rovnice pro rychlost změny koncentrace

*např.:*



$k$  je „rychlostní konstanta“ (ve smyslu nezávislosti na koncentraci),  
též „rychlostní koeficient“

obecný předpoklad:



$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha \times [B]^\beta \times \dots \times [M]^\mu \times [N]^\nu$$

$\alpha, \beta, \dots, \mu, \nu, \dots$  parciální řády (0 až 2)

$\alpha + \beta + \dots + \mu + \nu + \dots$  celkový řád reakce (0 až 4)

zákon rychlosti (včetně řádů)

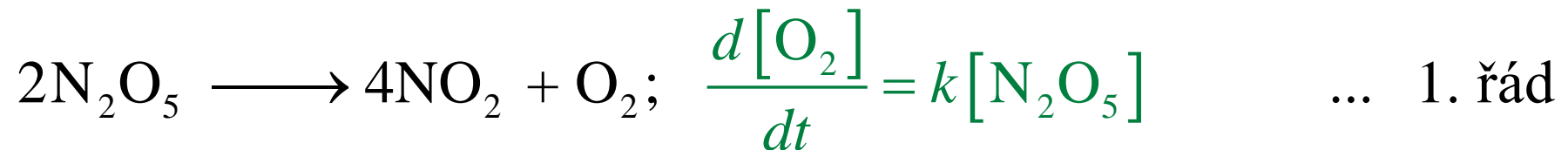
- je třeba určit experimentálně
- vyplývá z mechanismu reakce



např.:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^{1/2}[B] \quad \dots \quad \alpha = \frac{1}{2}; \beta = 1; \alpha + \beta = \frac{3}{2}$$

řády **obecně nevyplývají** ze stechiometrie reakce



$$\left\{ K = a_{\text{NO}_2}^4 a_{\text{O}_2} a_{\text{N}_2\text{O}_5}^{-2} \right\}$$



[pro sumární rovnici můžeme bilancovat  
i formulovat podmínku rovnováhy a rovnovážnou konstantu]

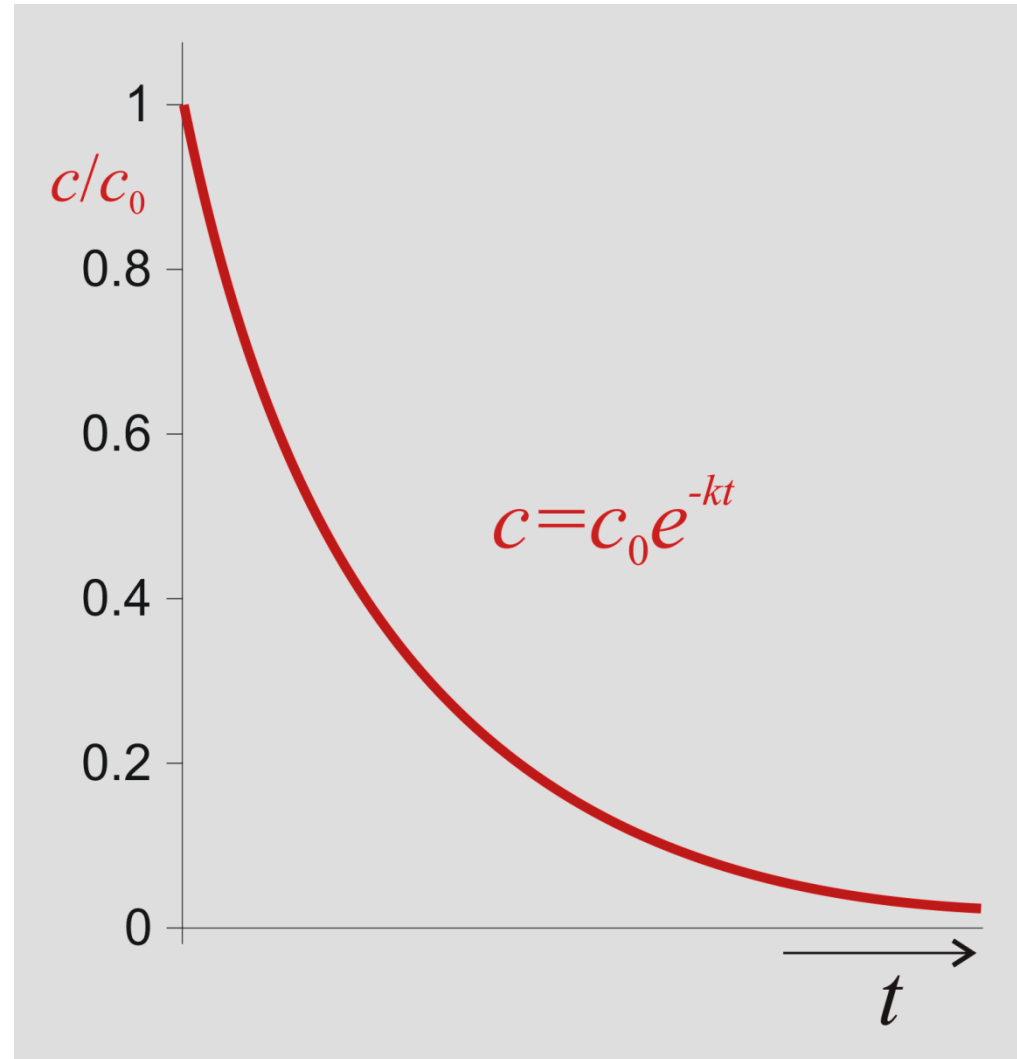
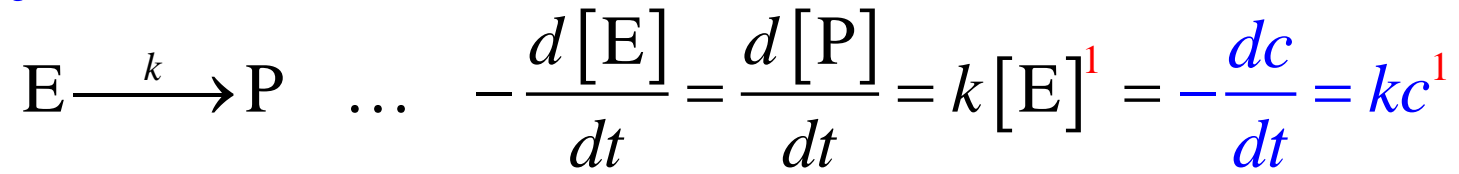
## základní typy reakcí:

- jednosměrné (rovnováha silně posunuta k produktům)
- obousměrné (zahrnutí protichůdné reakce)
- bočné (více produktů)
- následné (meziprodukt)

kombinace → složitá reakční schémata (rozklad)

[reakce fotochemické, řetězové, katalytické]

## jednosměrná reakce 1. řádu



(1) separace

$$\frac{dc}{c} = -kdt \quad \text{rozměr } k \text{ je } \frac{1}{[\text{čas}]} \dots s^{-1} \dots [\text{frekvence}]$$

(2) integrace

$$\int \frac{dc}{c} = \int -kdt = -k \int dt$$

$$\int \frac{1}{x} dx = \ln|x|; \quad \int dx = x$$

$$\ln c = -kt + C$$

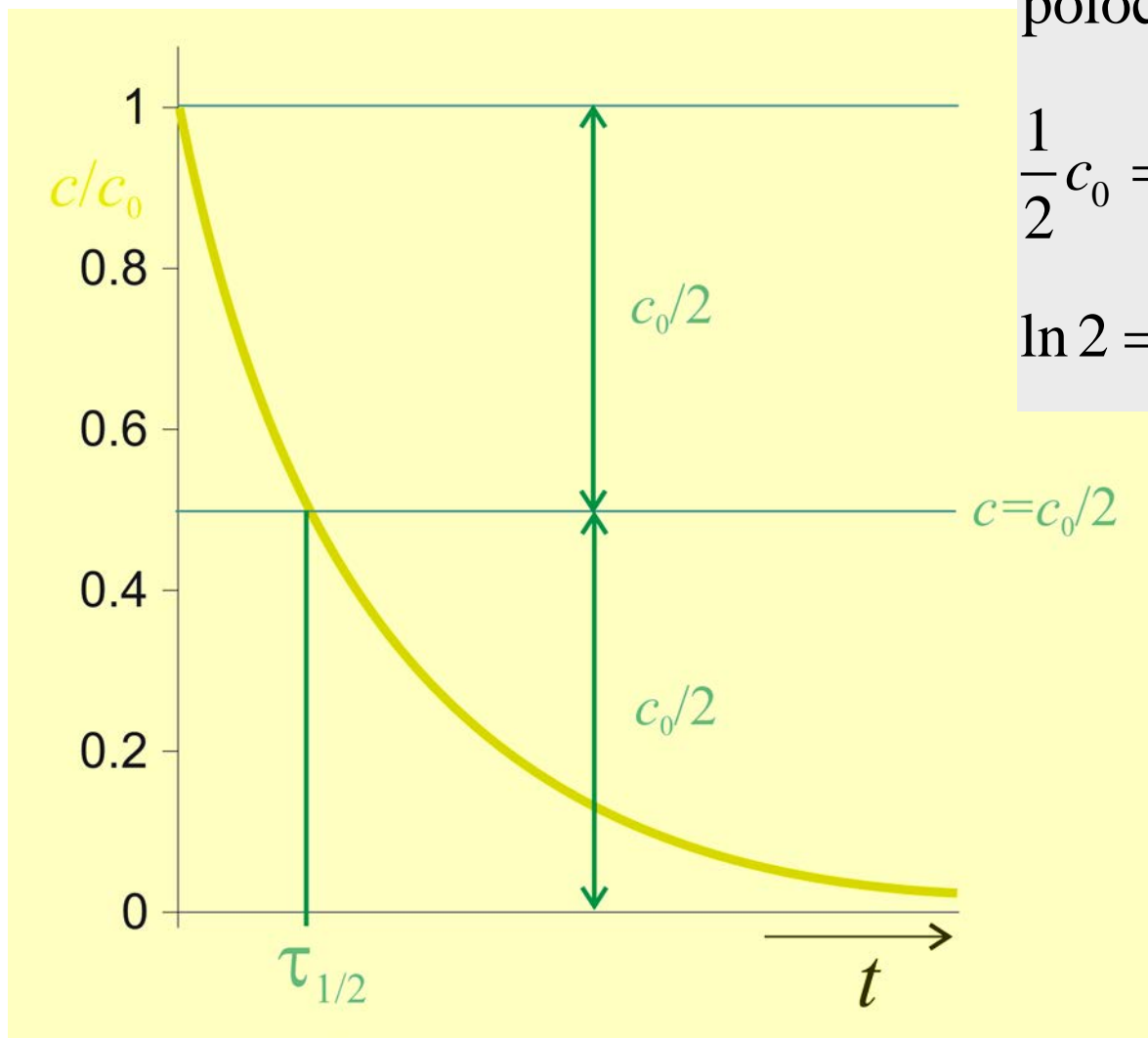
(3) konstanta

$$\text{pro } t = 0 \text{ je } c = c_0 : \quad \ln c_0 = -k \cdot 0 + C \Rightarrow C = \ln c_0$$

$$\ln c = -kt + \ln c_0 \Rightarrow \ln c - \ln c_0 = -kt \Rightarrow \ln \frac{c}{c_0} = -kt$$

$$\frac{c}{c_0} = e^{-kt} \Rightarrow \boxed{c = c_0 e^{-kt} \quad \dots \quad [E] = [E]_0 e^{-kt}}$$

## jednosměrná reakce 1. řádu – poločas



$$c = c_0 e^{-kt} \quad \dots \quad [E] = [E]_0 e^{-kt}$$

poločas:  $c = \frac{1}{2} c_0 \quad \dots \quad [E] = \frac{1}{2} [E]_0$

$$\frac{1}{2} c_0 = c_0 e^{-k\tau_{1/2}} \Rightarrow \frac{1}{2} = e^{-k\tau_{1/2}} \Rightarrow 2 = e^{k\tau_{1/2}}$$

$$\ln 2 = k\tau_{1/2} \Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.6931\dots}{k}$$

## jednosměrná reakce 1. řádu – střední doba života

$$c = c_0 e^{-kt} \quad \dots \quad [E] = [E]_0 e^{-kt}$$

střední doba života:

$$\int_0^{\infty} c_0 e^{-kt} dt = c_0 \int_0^{\infty} e^{-kt} dt = -\frac{c_0}{k} \int_0^{\infty} e^x dx$$

substituce:  $-kt = x$ ;  $dt = -dx/k$

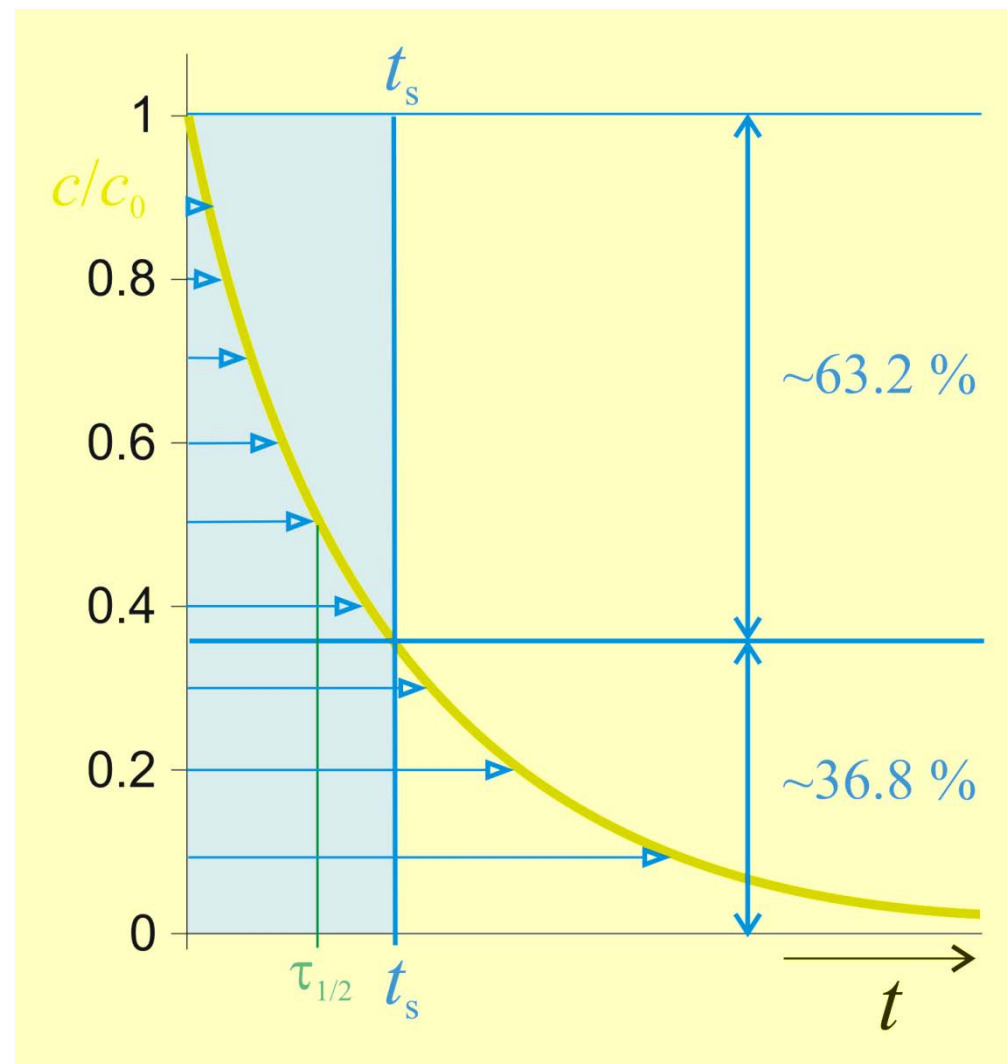
$$-\frac{c_0}{k} \int_0^{\infty} e^x dx = -\frac{c_0}{k} \left\{ (e^x)_{x=-\infty} - (e^x)_{x=0} \right\} =$$

$$= -\frac{c_0}{k} \left\{ \frac{1}{e^{\infty}} - e^0 \right\} = -\frac{c_0}{k} \{0 - 1\} = \frac{c_0}{k}$$

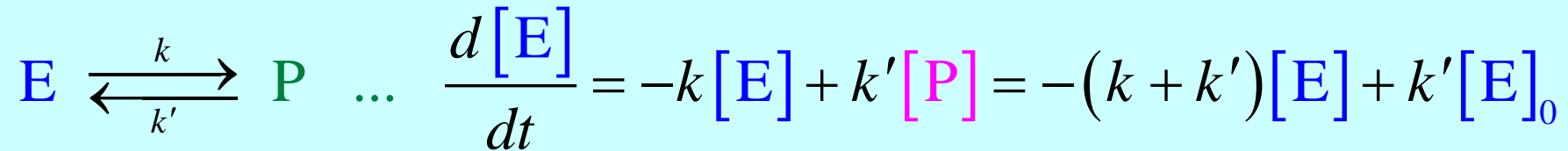
$$\frac{c_0}{k} = c_0 t_s \Rightarrow t_s = \frac{1}{k}$$

$$c = c_0 e^{-kt}; \quad c_s = c_0 e^{-kt_s} = c_0 e^{-k/k} = c_0 e^{-1}$$

$$c_s = c_0 e^{-1} \Rightarrow \frac{c_s}{c_0} = \frac{1}{e} = 0.367879\dots$$



## obousměrná reakce 1. řádu



pro  $[\text{P}]_0 = 0$  platí  $[\text{E}] + [\text{P}] = [\text{E}]_0$

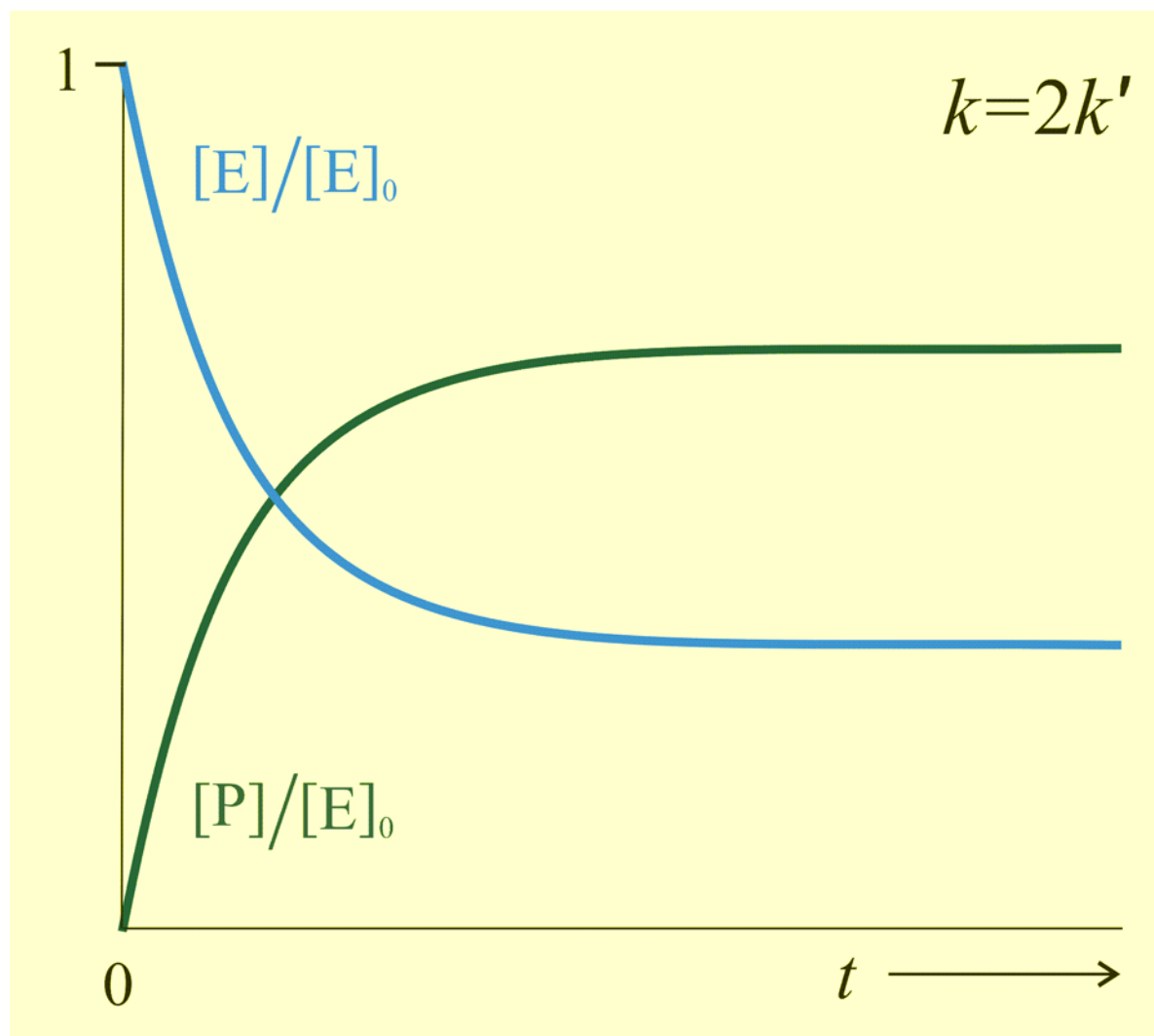
$$[\text{E}] = [\text{E}]_0 \left\{ \frac{k' + ke^{-(k+k')t}}{k + k'} \right\}$$

$$t = \infty \quad \dots \quad \frac{d[\text{E}]}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad [\text{E}]_\infty = \frac{k'[\text{E}]_0}{k + k'}; \quad [\text{P}]_\infty = [\text{E}]_0 - [\text{E}]_\infty = \frac{k[\text{E}]_0}{k + k'}$$

$$K = \frac{[\text{P}]_\infty}{[\text{E}]_\infty} = \frac{k}{k'}$$

spojení rovnováhy a kinetiky

## obousměrná reakce 1. řádu





## jednosměrná reakce 2. řádu

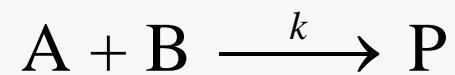


$$\frac{d[\text{E}]}{dt} = -k[\text{E}]^2 \quad \dots \quad \frac{d[\text{E}]}{[\text{E}]^2} = -k dt$$

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

$$\frac{1}{[\text{E}]_t} - \frac{1}{[\text{E}]_0} = kt \quad \Rightarrow \quad [\text{E}]_t = \frac{[\text{E}]_0}{1 + kt[\text{E}]_0}$$

## jednosměrná reakce 2. řádu



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

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

## jednosměrná reakce 2. řádu – integrace

$$-\frac{d[A]_t}{dt} = k[A]_t[B]_t; \quad [A]_t = [A]_0 - x; \quad [B]_t = [B]_0 - x \quad \dots \quad \boxed{\text{balance}}$$

$$-\frac{d[A]_t}{dt} = k \{ [A]_0 - x \} \{ [B]_0 - x \} = -\frac{d \{ [A]_0 - x \}}{dt} = +\frac{dx}{dt}$$

$$\frac{dx}{dt} = k \{ [A]_0 - x \} \{ [B]_0 - x \}; \quad \text{pro } t = 0 \text{ je } x = 0$$

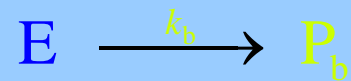
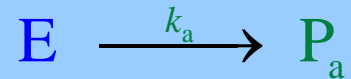
$$kdt = \frac{dx}{\{ [A]_0 - x \} \{ [B]_0 - x \}} \quad \dots \quad \int_0^t kdt = kt = \int_0^x \frac{dx}{\{ [A]_0 - x \} \{ [B]_0 - x \}}$$

$$= \frac{-1}{[A]_0 - [B]_0} \int_0^x \left\{ \frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{1}{[B]_0 - x} \right\} dx =$$

$$= \frac{-1}{[A]_0 - [B]_0} \left\{ \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} - \ln \frac{[B]_0}{[B]_0 - x} \right\} =$$

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

## jednosměrné bočné reakce 1. řádu



$$\frac{d[E]}{dt} = -\underbrace{(k_a + k_b)}_k [E] \quad \dots \quad [E] = [E]_0 \exp[-(k_a + k_b)t]$$

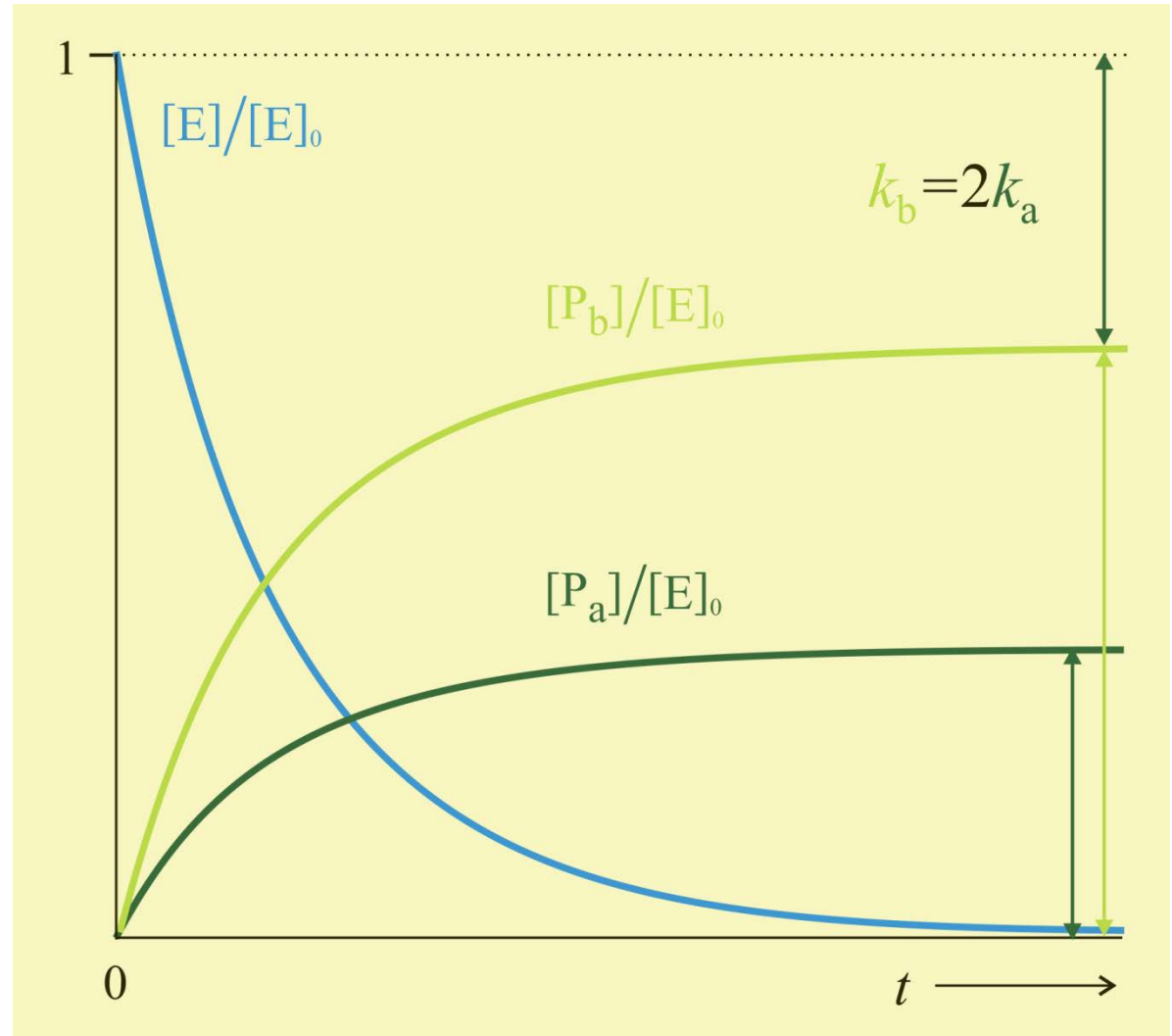
$$\frac{d[P_a]}{dt} = k_a [E] = k_a [E]_0 \exp[-(k_a + k_b)t]$$

$$\frac{d[P_b]}{dt} = k_b [E] = k_b [E]_0 \exp[-(k_a + k_b)t]$$

$$[E]_0 = [E] + [P_a] + [P_b]$$

$$\frac{d[P_a]}{d[P_b]} = \frac{k_a}{k_b} \xrightarrow{\int} \frac{[P_a]}{[P_b]} = \frac{k_a}{k_b} \text{ po celou dobu reakce}$$

## jednosměrné bočné reakce 1. řádu – graf

kinetické  
řízení

## jednosměrné následné reakce 1. řádu – diferenciální rovnice



$$(1) \quad \frac{d[\text{E}]}{dt} = -k_1[\text{E}]$$

$$(2) \quad \frac{d[\text{M}]}{dt} = k_1[\text{E}] - k_2[\text{M}]$$

$$(3) \quad \frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{M}]$$

$$[\text{E}]_0 \neq 0; \quad [\text{M}]_0 = [\text{P}]_0 = 0; \quad [\text{E}] + [\text{M}] + [\text{P}] = [\text{E}]_0$$

## jednosměrné následné reakce 1. řádu – integrované rovnice

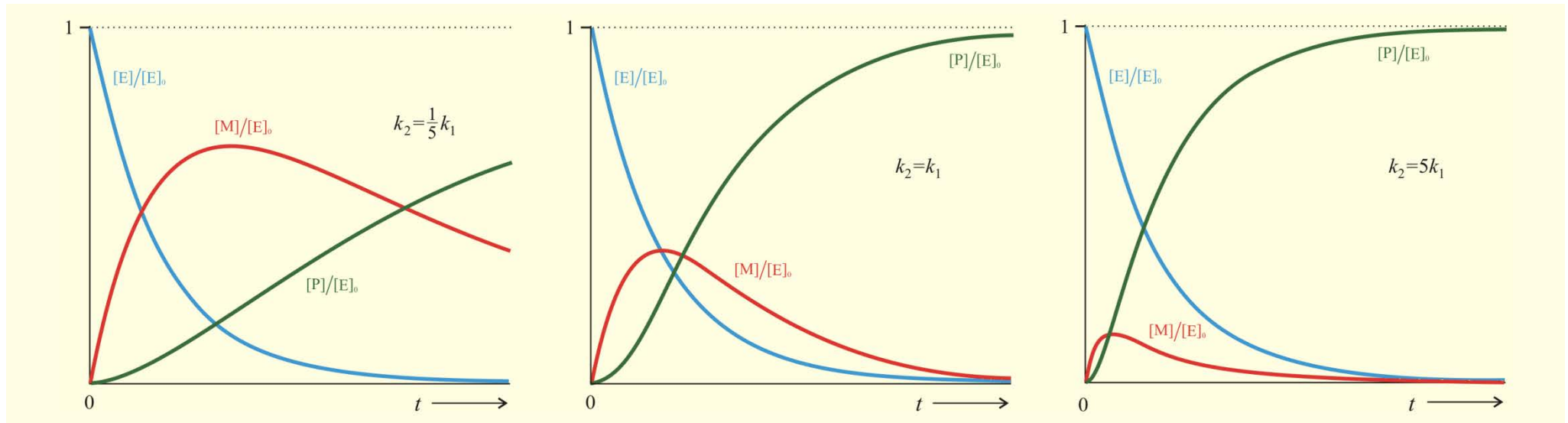
$$(1): [E] = [E]_0 \exp(-k_1 t) \rightarrow (2)$$

$$(2): [M] = [E]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \{ \exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t) \} \rightarrow (3)$$

$$(3): [P] = \frac{[E]_0}{k_2 - k_1} \{ 1 + k_1 \exp(-k_2 t) - k_2 \exp(-k_1 t) \}$$

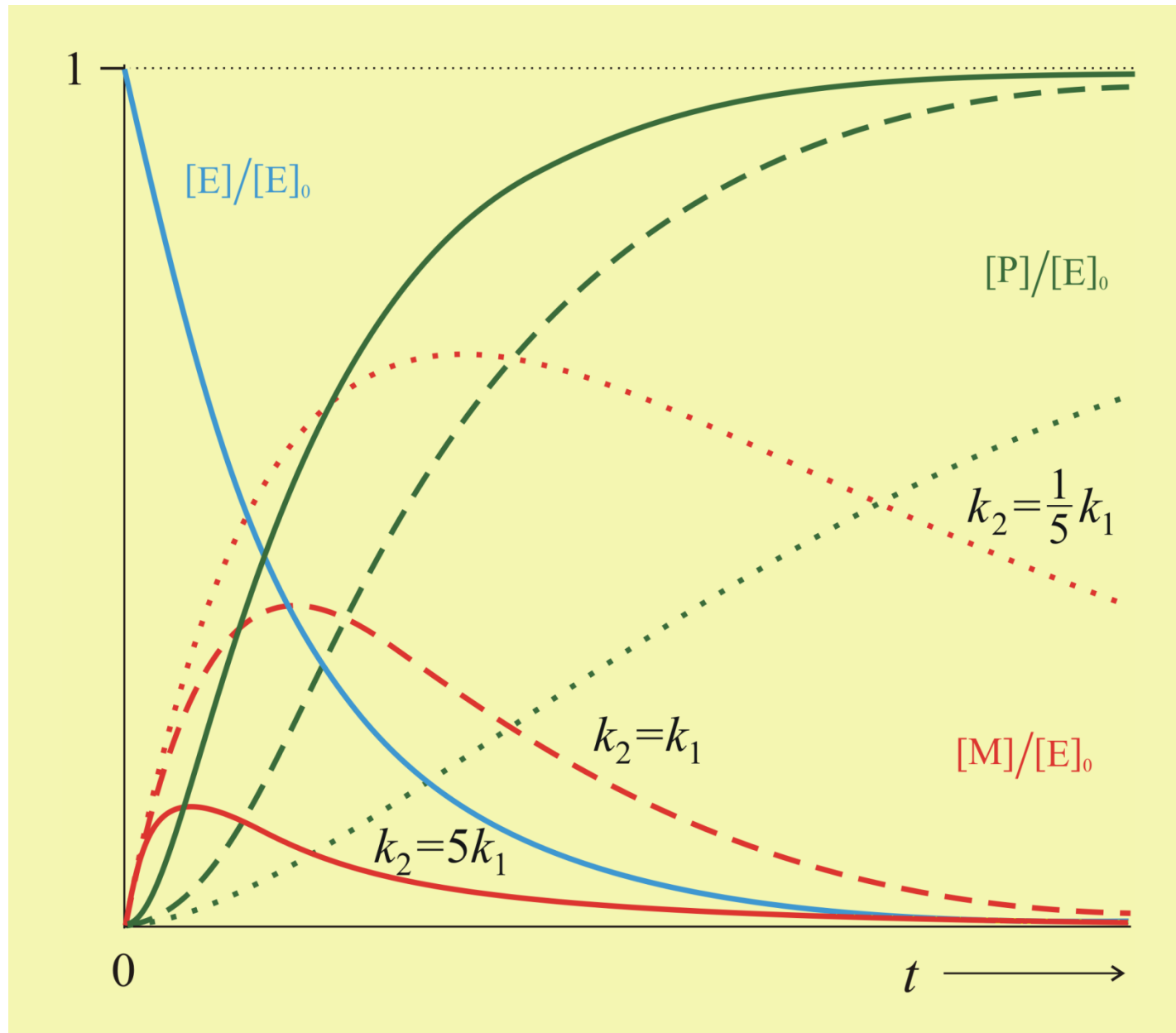
[poslední rovnici lze získat i z látkové bilance]

## jednosměrné následné reakce 1. řádu – graf





## jednosměrné následné reakce 1. řádu – graf



jednosměrné následné reakce 1. řádu –  $[M]_{\max}$ 

maximum  $[M] = [M]_{\max}$  :

$$\frac{d[M]}{dt} = 0 = -[E]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \{k_1 \exp(-k_1 t_{\max}) - k_2 \exp(-k_2 t_{\max})\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow k_1 \exp(-k_1 t_{\max}) = k_2 \exp(-k_2 t_{\max}) \Rightarrow \ln \frac{k_1}{k_2} = (k_1 - k_2) t_{\max}$$

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2}; \quad \lim_{k_1 \rightarrow k_2} t_{\max} = \frac{1}{k}$$

téměř po celou dobu reakce je koncentrace **reaktivního meziproduktu** nízká a konstantní  
– meziprodukt je ve **stacionárním stavu**

## Mechanismus reakce

je popis reakce posloupností všech elementárních reakcí (kroků, přeměn), které se (skutečně) odehrávají na molekulární úrovni; mechanismus musí zahrnovat všechny meziprodukty.

**Z mechanismu vyplývá rychlostní zákon reakce a naopak.**

## Molekularita

elementární reakce udává počet částic, které se podílí na vytvoření tranzitního stavu, kterým elementární reakce prochází.

Nejčastější hodnoty molekularity jsou  
1 (unimolekulární) a 2 (bimolekulární).

**U elementární reakce jsou řády reakce totožné s počtem molekul vytvářejících tranzitní stav.**

## Teplotní závislost rychlostní konstanty

(teplota mění polohu rovnováhy i rychlost reakce)

- reakční rychlost závisí na teplotě zpravidla velmi silně
- *přibližně*: při zvýšení teploty o 10 K vzroste reakční rychlost 2× až 4×.
- kvantitativně závislost  $k(T)$  postihuje Arrheniova rovnice

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$A$  je předexponenciální faktor a  $E_a$  je aktivační energie

## Teorie aktivovaného komplexu (Eyring)

- reakční cestu od reaktantů k produktům můžeme reprezentovat cestou nejnižších energetických nároků – **reakční koordinátou**
- reakční koordináta postihuje příslušný, synchronní **pohyb jader**
- na energetické hyperploše (PES) tato cesta vede nejnižše ležícím **sedlovým bodem**
- stav, do něhož vstupují reaktanty na cestě k produktům se nazývá **tranzitním stavem**
- maximální hodnota energie podél reakční koordináty (v sedlovém bodě PES) určuje **geometrii aktivovaného komplexu**
- rozdíl energie aktivovaného komplexu a reaktantů je **aktivační energie**

$3N-5(4)$   
PES

→ 3D → 2D

Reakční koordináta  
(červená, nikoliv žlutá!)  
popisuje synchronní  
pohyb jader  
cestou nejmenších  
energetických nároků  
na cestě od reaktantu **E**  
k produktu **P**,  
přes sedlový bod **TS**.

