

# Chemická kinetika

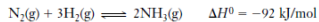
Dominik Heger

Masaryk University

*hegerd@chemi.muni.cz*

C4660 Základy fyz. chem.

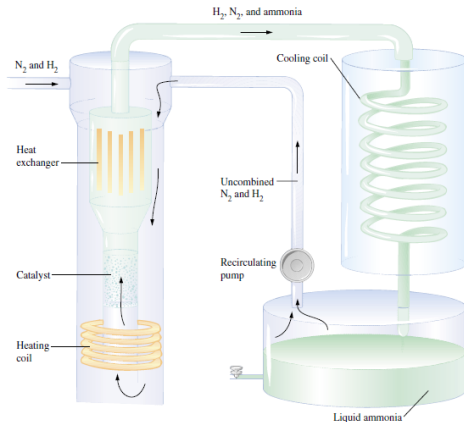
# Syntéza amoniaku (Haber-Boschova)



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = 3.6 \times 10^8 \quad (\text{at } 25^\circ\text{C})$$

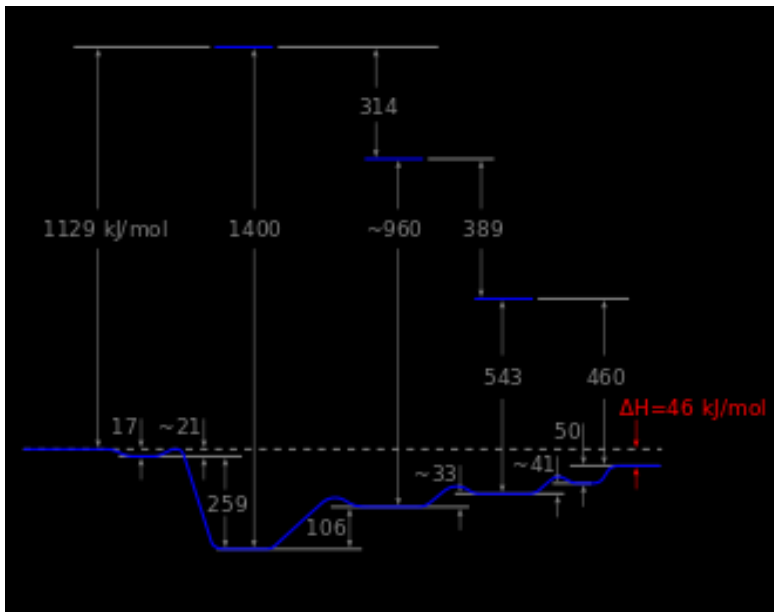


## Průmyslová výroba amoniaku



$$\Delta_r H^\ominus = -92.6 \text{ kJ/mol}, \Delta_r S^\ominus = -198.4 \text{ J/mol}$$

# Syntéza amoniaku (Fe katalyzátor)



Atkins, de Paula: Fyzikální chemie,  
Raymond Chang, John Toman: Physical Chemistry for the Chemical  
Sciences

<https://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/FCH4Mgr.pdf>

<https://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/BREBALL.pdf>

[https://is.muni.cz/auth/do/rect/el/estud/prif/js11/fyz\\_chem/web/index.htm](https://is.muni.cz/auth/do/rect/el/estud/prif/js11/fyz_chem/web/index.htm)

Kenneth Connors: Chemical Kinetics, The Study of reaction Rates in  
Solution

Paul Houston: Chemical Kinetics and Reaction Dynamics

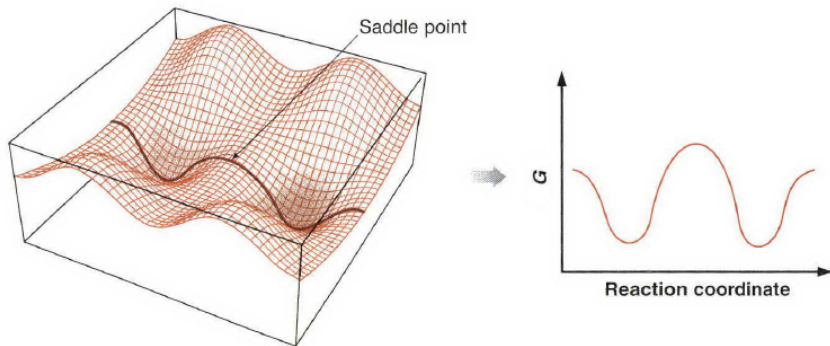
Anslyn, Dougherty: Modern Physical Organic Chemistry

- Důvod a smysl chemické kinetiky
- **Základní** pojmy a koncepty
- **Rychlostní rovnice** v diferenciálním a integrálním tvaru
- Typické kroky v **reakčních mechanismech**: paralelní (bočné) reakce, následné reakce, reakce blížící se rovnováze (protisměrné, vratné reakce)
- Typická **přiblížení** využívaná ke zjednodušení kinetických rovnic: aproximace pseudoprvního řádu, předřazená rovnováha, hypotéza ustáleného stavu
- **Komplexní reakce** (enzymová katalýza, oscilující reakce)

- Chemická kinetika × Reakční dynamika
- **Reakční rychlost**
- **Reakční konstanta**, Rychlostní rovnice
- Princip mikroskopické reversibility
- Molekularita
- **Arrheniova rovnice**
- Rychlosti chemických reakcí pro reakci v rovnováze

- Chemická kinetika
  - zkoumá, jak rychle se reakční směs přemění v produkty v závislosti na koncentracích, teplotě, katalyzátoru,...
  - makroskopická pozorování
- Reakční dynamika
  - analyzuje reakci na molekulární úrovni
  - mikroskopický popis reakcí

# Plochy potenciálních energií - PES (Potential Energy Surfaces)



**Cíl chemické kinetiky:** Získat dobrou mikroskopickou představu o reakcích na základě makroskopicky pozorovaných rychlostí.



# Reakční koordináta

$3N-5(4)$   
PES

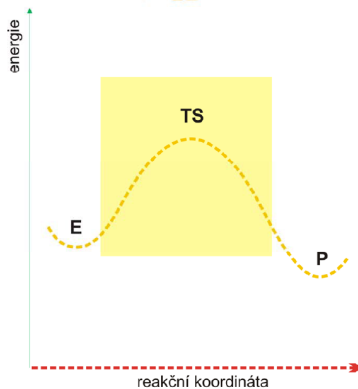
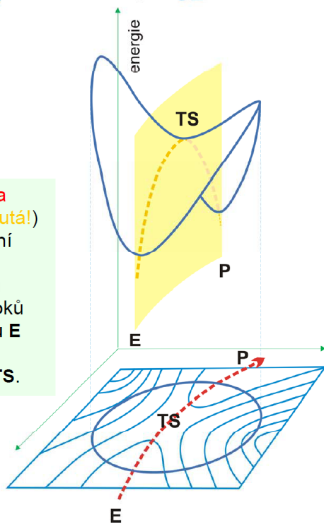


3D



2D

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



# Příklad různých hyperploch - Substituce nukleofilní

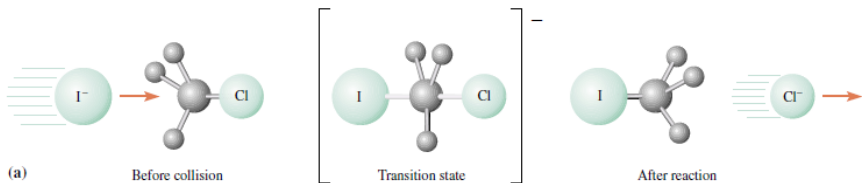
$S_N2$



$S_N1$

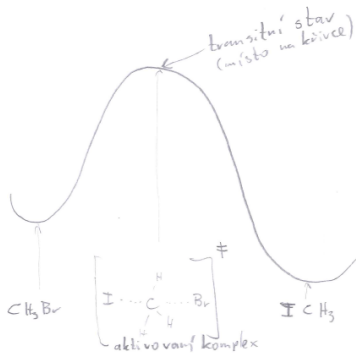


$S_N2$

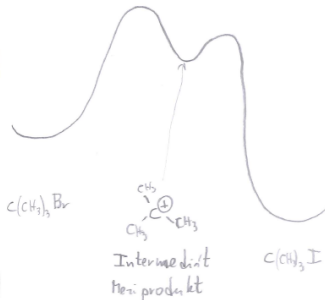


# Substituce nukleofilní - bimolekulární S<sub>N</sub>2 a unimolekulární S<sub>N</sub>1

**S<sub>N</sub>2** Substituce nukleofilní bimolekulární



**S<sub>N</sub>1** Substituce nukleofilní unimolekulární



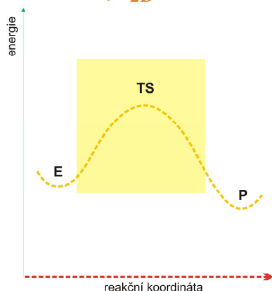
# Elementární × komplexní reakce

Def. Reakce je elementární, jestliže se při přechodu mezi edukty a produkty (molekulárními entitami, "species") nenachází žádné jiné stabilní species.

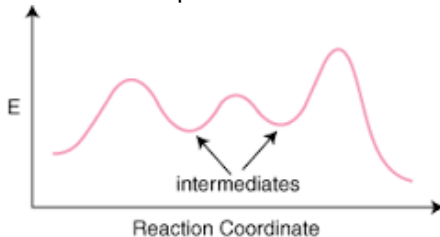
To, že je reakce elementární, je vždy jen hypotézou!

Chemické reakce jsou většinou komplexní, t.j. skládají se z více elementárních reakcí.

## Elementární reakce



## Komplexní reakce

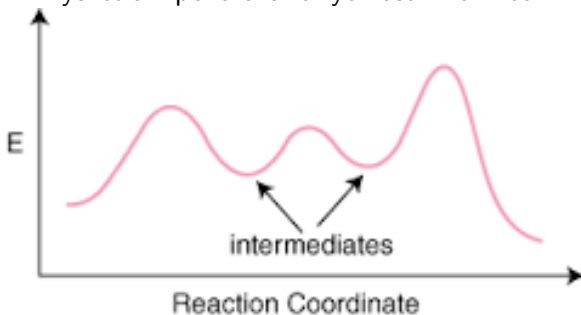


# Reakční mechanismus

odpovídá na otázku: **Jak se to stane?**

= nejjednodušší kombinace elementárních reakcí, které vedou od eduktů k produktům a odpovídají pozorované rychlostní rovnici.

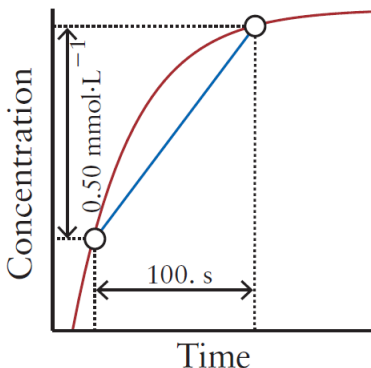
Nejjednodušší, tedy dle Ockhamovy břitvy (William von Ockham): Nikdy nepostuluj reakční mechanismus, který by byl složitější, než je potřeba k vysvětlení pozorované rychlostní rovnice.



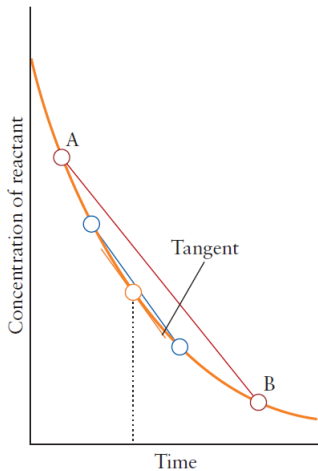
# Průměrná rychlost chemické reakce

Př. Pro reakci vodíku s jodem je pozorovaná rychlost vzniku HI. Za 100 vteřin se koncentrace zvýšila za  $3.50 \text{ mmol l}^{-1}$  na  $4.00 \text{ mmol l}^{-1}$ .

- Jaká je průměrná rychlost vzniku HI?



# Průměrná a okamžitá rychlost chemické reakce



$$v_{\text{průměrná}} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

$$v_{\text{okamžitá}} = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

**Reakční rychlost**  $v$  : Anglicky: Rate.  $\dim(v)_{\text{SI}} = \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

**Rychlost pohybu**  $v$  : Anglicky: Speed.  $\dim(v)_{\text{SI}} = \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$



- Rozsah chemické reakce:  $d\xi \equiv \frac{dn_i}{\nu_i}$ ,  $\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}$
- **Reakční rychlost**  $\equiv \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$   
Většina reakcí v roztocích probíhá za konstantního objemu ( $dV = 0$ ), pak
- **Reakční rychlost vztažená na jednotku objemu**  $= v = \frac{d\xi/V}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$ , se obvykle nazývá rychlost reakce nebo reakční rychlost.

## Stechiometrické koeficienty:

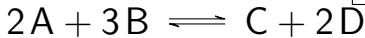
- pozitivní pro produkty
- negativní pro reaktanty

# Reakční rychlost - pro komplikovanou stechiometrii

Rozsah chemické reakce:  $d\xi \equiv \frac{dn_i}{\nu_i}$

**Reakční rychlost** =  $\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$

**Reakční rychlost vztažená na jednotku objemu** =  $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$



$$d\xi = -\frac{dn_A}{2} = -\frac{dn_B}{3} = \frac{dn_C}{1} = \frac{dn_D}{2}$$

$$\text{Reakční rychlost} = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dn_A}{dt} - \frac{1}{3} \frac{dn_B}{dt} + \frac{1}{1} \frac{dn_C}{dt} + \frac{1}{2} \frac{dn_D}{dt}$$

$$v = \frac{d\xi/V}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dc_A}{dt} - \frac{1}{3} \frac{dc_B}{dt} + \frac{1}{1} \frac{dc_C}{dt} + \frac{1}{2} \frac{dc_D}{dt}$$

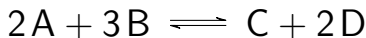
# Reakční rychlost $\times$ Rychlost změny koncentrace

**Reakční rychlost  $\nu$   $\times$  Rychlost změny koncentrace  $\nu_i$**  se liší pokud je stechiometrický koeficient různý od 1.

Rozsah chemické reakce:  $d\xi \equiv \frac{dn_i}{\nu_i}$

**Reakční rychlost vztažená na jednotku objemu**  $= \nu = \frac{d\xi/V}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$

**Rychlost změny koncentrace**  $= \nu_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{\nu_i}{V} \frac{d\xi}{dt}$ , když  $dV = 0$



$$\begin{aligned} \nu_A &= \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = \frac{dc_A}{dt} = \frac{-2}{V} \frac{d\xi}{dt} \\ \nu_B &= \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = \frac{-3}{V} \frac{d\xi}{dt} \end{aligned}$$

# Rychlostní (kinetická) rovnice, Rychlostní konstanta



(jen!) Pro elementární reakce platí:

$$\text{Reakční rychlost} = v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_C}{dt} = k c_A c_B$$
$$v = k c_A c_B$$

Obecně:

$$v = k \prod_i^{\text{edukty}} c_i^{|\nu_i|}$$

**Rychlostní rovnice** - empirický vztah mezi rychlostí reakce a koncentrací reaktantů a produktů.

**Reakční rychlost** je změna koncentrace v čase - tj. derivace. Mění se se změnou koncentrací.

**Rychlostní konstanta** reakce  $k$  je neměnná s rozsahem reakce.

# Rychlostní konstanta: $k$

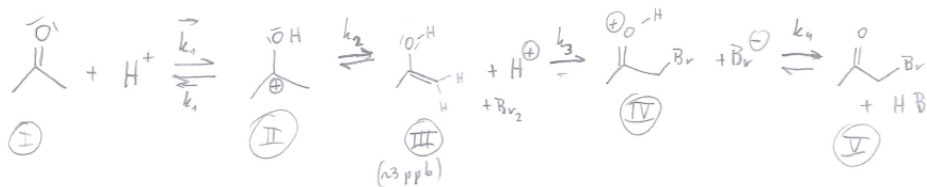
$$v = k c_A c_B$$

- Je konstantou úměrnosti mezi rychlostí a koncentracemi
- Skrývá v sobě teplotní závislost, proto se této teplotně závislé konstantě někdy (správněji) říká **rychlostní koeficient**.

Napište rychlostní rovnici pro následující reakci:



# Př. Bromace acetonu



$$\text{I} \quad -\frac{dc_{\text{I}}}{dt} = k_2 c_{\text{I}} c_{\text{H}^+} - k_1 c_{\text{II}}^{\text{OH}}$$

$$\text{II} \quad -\frac{dc_{\text{II}}^{\text{OH}}}{dt} = k_2 c_{\text{I}}^{\text{OH}} - k_2 c_{\text{III}}^{\text{OH}} \cdot c_{\text{H}^+} + k_1 c_{\text{II}}^{\text{OH}} - k_1 c_{\text{I}} c_{\text{H}^+}$$

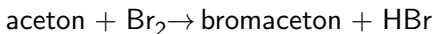
$$\text{III} \quad -\frac{dc_{\text{III}}^{\text{OH}}}{dt} = k_3 c_{\text{III}}^{\text{OH}} \cdot c_{\text{Br}_2} - k_3 c_{\text{IV}}^{\text{OH}} \cdot c_{\text{Br}_2} + k_2 c_{\text{II}}^{\text{OH}} \cdot c_{\text{H}^+} - k_2 c_{\text{II}}^{\text{OH}}$$

- je předpis, podle kterého se mění koncentrace látek v průběhu reakce.

My jej přírodě nenakazujeme, ale pozorujeme jej - je empirický.

**Rychlostní rovnice se nedá** (vždy, s jistotou, obecně) **určit ze stechiometrického zápisu reakce** (výjimka: elementární reakce). Vyplývá z mechanismu reakce.

Př. Bromace acetonu:

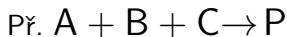


$$v = -\frac{dc_{\text{Br}_2}}{dt} \neq kc_{\text{aceton}}c_{\text{Br}_2}$$

$$v = -\frac{dc_{\text{Br}_2}}{dt} = kc_{\text{aceton}}c_{\text{H}^+}$$



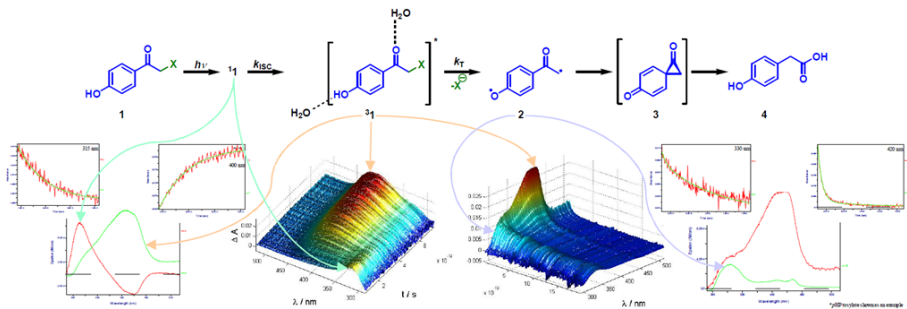
- je definován (jen) pro jednoduché rychlostní rovnice
- je empirickým zjištěním
- dílčí (parciální) řád pro látku  $N_i$  - je roven exponentu látky  $N_i$  v rychlostní rovnici
- celkový řád reakce je roven součtu dílčích řádů



$$v = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma$$

Tedy reakce je řádu  $\alpha$  k A, řádu  $\beta$  k B a  $\gamma$  k C. Celkový řád reakce je  $(\alpha + \beta + \gamma)$ .

# Reakční mechanismus fotochemického rozštěpení *p*-hydroxyfenacylu (příklad mechanismu)



# (možný) Postup při studiu reakčního mechanismu

- 1 Pozorují: výchozí látky a produkty.
- 2 Měřím: koncentrace výchozích látek, produktů a meziproduktů v čase.
- 3 Vyslovím (postuluji) chemickou hypotézu reakčního mechanismu (jedná se o model). Pokud hypotézu přijmu, mohu mechanismus popsat pomocí elementárních reakcí (a ty popsat diferenciálními rovnicemi).
- 4 Verifikace  $\times$  falsifikace.

**Hypotéza reakčního mechanismu se nikdy nedá potvrdit, ale může být dobře podložena.**

# Princip mikroskopické reversibility

- Zajímá se o zhodnocení jednotlivých reakčních cest, kterými se chemické reakce ubírají, když se reaktanty přemění v produkty a zpět, když produkty přecházejí v reaktanty.
- Princip postuluje, že **cesta přeměny produktů zpět na reaktanty je přesným mikroskopickým opakem cesty dopředné**; tj. přesně stejné meziprodukty a přechodové stavy figurují v obou směrech.
- Trajektorie jednotlivých atomů bude přesně opačná pro dopřednou a zpětnou reakci, a chemické struktury aktivovaných komplexů vzniklých v přechodových stavech, budou totožné.
- Jestliže nejméně energeticky náročná cesta od R k P vede přes  $I_1$ , pak nejméně energeticky náročná cesta od P k R vede také přes  $I_1$ .
- Jedním z důsledků principu mikroskopické reversibility je, že katalyzátor usnadňuje vznik i rozklad produktů, a tedy neposouvá rovnováhu, "jen" reakci urychluje.

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

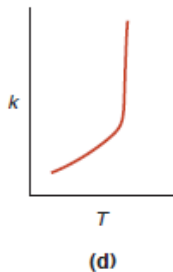
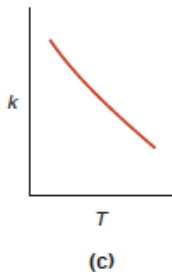
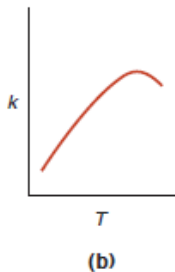
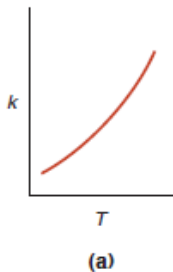
Nejčastější hodnoty molekularity jsou 1 (**unimolekulární**), 2 (**bimolekulární**), velmi vzácně 3 (**termolekulární**).

Příklady:

- 1 unimolekulární reakce (všechny radioaktivní rozpady, tepelný rozpad mnoha látek, izomerace),  $A \rightarrow P$
- 2 bimolekulární reakce - reagují spolu 2 molekuly (atomy),  $A + B \rightarrow P$ 
  - 1 stejné látky  $H\cdot + H\cdot \rightarrow H_2$
  - 2 různých látek  $H\cdot + Br\cdot \rightarrow HBr$
- 3 Termolekulární reakce,  $A + B + C \rightarrow P$

**U elementárních reakcí jsou řády reakce vždy totožné s počtem molekul vytvářejících tranzitní stav.**

# Vliv teploty na reakční rychlosti



# Arrheniovo pozorování (1889)

- Reakční rychlosti jsou často silně závislé na teplotě.
- *přibližně* zvýšením teploty o 10 °C se zvýší rychlost reakce 2×



Svante Arrhenius  
(NP 1903)

Pro mnohé reakce platí:

$$k = Ae^{-E_a/(RT)}$$

$k$  - rychlostní konstanta

$A$  - předexponenciální faktor

$E_a$  - aktivační energie reakce

$R$  - plynová konstanta ( $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

$T$  - absolutní teplota

$$k = Ae^{-E_a/(RT)}$$

$E_a$  - minimální energie potřebná k překonání bariéry pro reakci  
 $-E_a/(RT)$  - nahrazuje Boltzmannovo rozložení; reprezentuje množství molekul za dané teploty, které mají větší energii, než je aktivační

Boltzmannův faktor:

$$N_{\text{vyšší}}/N_{\text{nižší}} = e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}}$$

$k_B$  Boltzmannova konstanta

$T$  termodynamická teplota

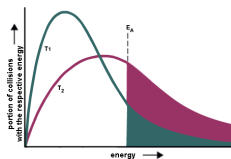
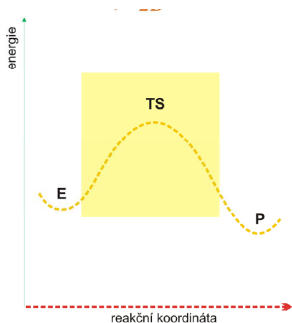
$N_{\text{vyšší}}$  - obsazení stavu o vyšší energii,  $N_{\text{nižší}}$  obsazení stavu o nižší energii



# Interpretace Arrheniovy rovnice: $E_a$

$$k = Ae^{-E_a/(RT)}$$

$E_a$  - minimální energie potřebná k překonání bariéry pro reakci  
 $-E_a/(RT)$  - nahrazuje Boltzmannovo rozložení; reprezentuje množství molekul za dané teploty, které mají větší energii, než je aktivační



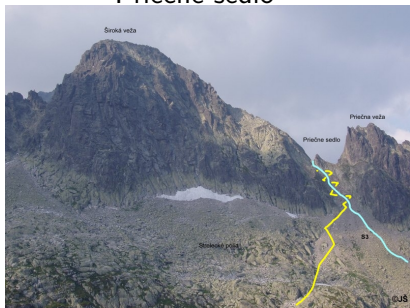
# Interpretace Arrheniovy rovnice: A

$$k = Ae^{-E_a/(RT)}$$

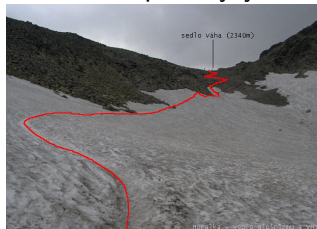
A frekvence účinných kolizí mezi molekulami.

A je tím menší, čím obtížnější je se uspořádat do přechodového stavu (šířka sedla na hyperploše).

Priečne sedlo



Sedlo pod Rysy



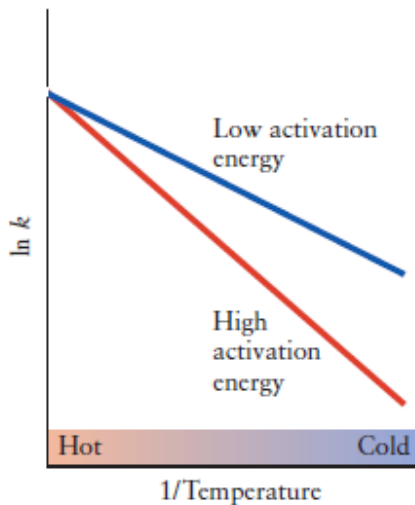
$$A_{\text{Priečne}} < A_{\text{Pod Rysy}}$$

# Příklady Arrheniových parametrů

**TABLE 15.4 Arrhenius Parameters**

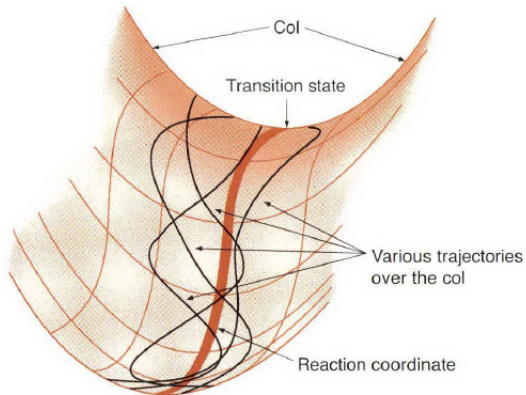
Reaction	A	$E_a$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
<b>First order, gas phase</b>		
cyclopropane $\longrightarrow$ propene	$1.6 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$	272
$\text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CN}$	$4.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$	160
$\text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow 2 \text{ CH}_3$	$2.5 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$	384
$\text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	$8.0 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$	250
$2 \text{ N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4 \text{ NO}_2 + \text{O}_2$	$4.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$	103
<b>Second order, gas phase</b>		
$\text{O} + \text{N}_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{N}$	$1 \times 10^{11} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	315
$\text{OH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$8 \times 10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	42
$2 \text{ CH}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$2 \times 10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	0
<b>Second order, in aqueous solution</b>		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Br}^-$	$4.3 \times 10^{11} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	90
$\text{CO}_2 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{HCO}_3^-$	$1.5 \times 10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	38
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	$1.5 \times 10^{15} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	108

# Stanovení aktivační energie

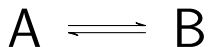


Přes sedlo vede více cest,

ale většina lidí jde tou nejjednodušší.



# Vztah mezi rovnovážnou konstantou a rychlostmi chemických dějů



$$v_{AB} = k_{AB} \cdot c_A$$

$$v_{BA} = k_{BA} \cdot c_B$$

V rovnováze:

$$v_{AB} = v_{BA}$$

$$k_{AB} \cdot c_A = k_{BA} \cdot c_B$$

$$K_c = \frac{k_{AB}}{k_{BA}} = \frac{c_B}{c_A}$$

**Molekulovou dynamiku** si znázorňujeme na 2D řezech ploch potenciálních energií, které vypadají podobně jako profily hor. Abychom mohli získat mikroskopickou představu, musíme provádět makroskopická měření např. rychlostí ubývání nebo přibývání látek. **Chemická kinetika** tedy používá měření makroskopických rychlostí chemických reakcí k získání znalostí o mikroskopických **mechanismech reakcí**. Pro **elementární reakce** je jednoduché napsat rychlostní rovnice, protože **řád** elementární reakce je vystižen stechiometrickým zápisem. Elementární reakce mají vždy kladnou aktivační bariéru a na cestě mezi výchozími látkami a produkty nejsou žádné meziprodukty. Chemické reakce často elementární nejsou a u nich se rychlostní rovnice musí získávat experimentálně. Mechanismus chemických reakcí a elementarita reakcí jsou hypotetické - podléhají kritice empirických pozorování.