

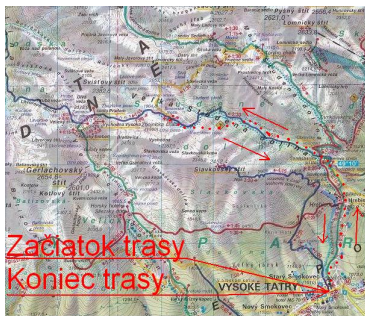
# Chemická kinetika 2

Dominik Heger

Masaryk University

*hegerd@chemi.muni.cz*

C4660 Základy fyz. chem.

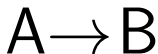


## Energetický profil



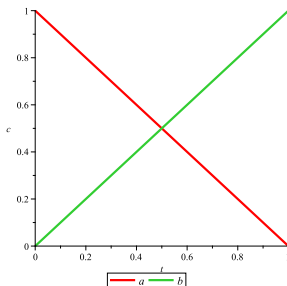


v diferenciálním a integrálním tvaru pro různé situace (řády)



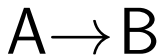
Diferenciální rov.: obecně:  $v = \left(\frac{\partial \xi}{\partial t}\right)_{p,T} = -\frac{dc_i}{dt} = k$

Konkrétně: pro reaktanty:  $v = -\frac{dc_A}{dt} = k$ , pro produkty:  $v = \frac{dc_B}{dt} = k$



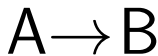
Integrovaná rov.:  $c_i(t) - c_i(0) = kt$

Poločas:  $c_i(t_{1/2}) = 1/2c_i(0)$ ;  $t_{1/2} = \frac{c_i(0)}{2k}$



$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k$$

Která elementární reakce je nultého řádu?

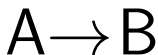


$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k$$

Která elementární reakce je nultého řádu? (Žádná.)

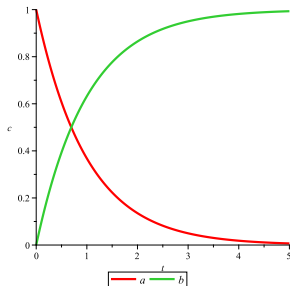
$$\dim(k_0) = \text{M s}^{-1}$$

Příklady reakcí nultého řádu: Grignardova reakce, katalýza na platině.



Diferenciální rov.: obecně:  $v = \left(\frac{\partial \xi}{\partial t}\right)_{p,T} = -\frac{dc_i}{dt} = kc_i$

Konkrétně: pro reaktanty:  $v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A$ , pro produkty:  $v = \frac{dc_B}{dt} = kc_A$



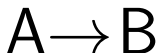
Integrovaná rov.:  $c_A(t) = c_A(0)e^{-kt}$

Poločas:  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

Střední doba života (lifetime):  $\tau = 1/k$

$$\dim(k_1) = s^{-1}$$





$$v = \frac{dc_B}{dt} = kc_A = kc_A(0)e^{-kt}$$
$$c_B(t) = c_B(0) + c_A(0)\{1 - e^{-kt}\}$$

# Reakce druhého řádu

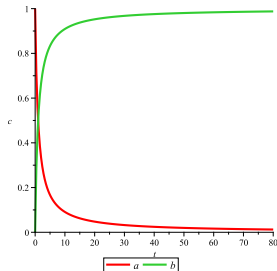
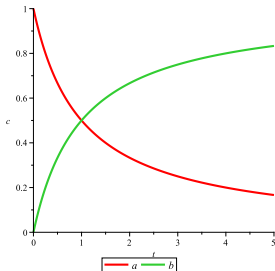


Diferenciální rov.: obecně:

$$v = \left(\frac{\partial \xi}{\partial t}\right)_{p,T} = -\frac{1}{2} \frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$$

Konkrétně: pro reaktanty:  $v = -\frac{dc_A}{dt} = 2kc_A^2$ , pro produkty:

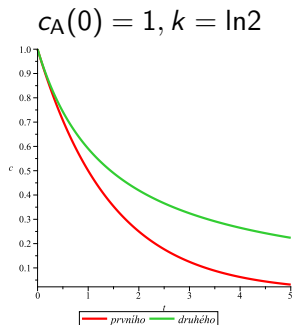
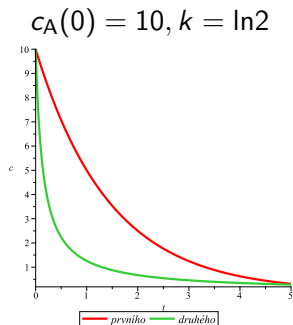
$$v = \frac{dc_B}{dt} = 2kc_A^2$$



Integrovaná rov.:  $c_A(t) = \frac{c_A(0)}{1+2ktc_A(0)}$

Poločas:  $t_{1/2} = \frac{1}{2kc_A(0)}$

# Srovnání průběhu koncentrací pro rce 1. a 2. řádu



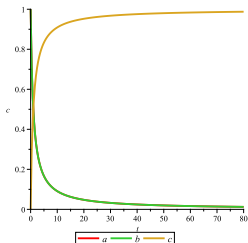
# Reakce druhého řádu



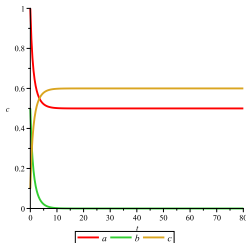
Diferenciální rov.: obecně:  $v = \left(\frac{\partial \xi}{\partial t}\right)_{p,T} = -\frac{1}{1} \frac{dc_i}{dt} = kc_i c_j$

Konkrétně: pro reaktanty:  $v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = kc_A c_B$ , pro produkty:  
 $v = \frac{dc_C}{dt} = kc_A c_B$

Stejně koncentrace:  $c_A = c_B$



Různé koncentrace:  $c_A \neq c_B$



Integrovaná rov.: stejná jako  
 $2A \rightarrow B$

Integrovaná rov.:  
 $\ln \frac{c_1(t)/c_1(0)}{c_2(t)/c_2(0)} = (c_1(0) - c_2(0))kt$

# Fyzikální rozměr rychlostních konstant

$[k] = \text{čas}^{-1} \text{koncentrace}^{-(q-1)}$ ,  $q$  - celkový řád reakce.

řád reakce	$\text{dim}(k)$
0	$\text{s}^{-1}\text{M}$
1	$\text{s}^{-1}$
2	$\text{s}^{-1}\text{M}^{-1}$
3	$\text{s}^{-1}\text{M}^{-2}$

# Typické situace v reakčních mechanismech

- Makroskopicky pozorované rychlostní rovnice jsou důsledkem reakčního mechanismu, který se skládá z elementárních kroků: unimolekulárních, bimolekulárních, termolekulárních.
- Pozorovaná rychlostní konstanta je pak výslednicí (více) konstant elementárních.
- Poskládáním více elementárních procesů dostaneme komplikovanější mechanismus. Příkladem mohou být: reakce paralelní, následné a blížící se k rovnováze.

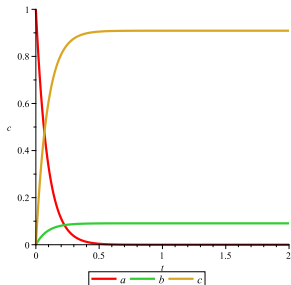
Většinou (s výjimkou elementárních reakcí):

$$k_{\text{obs}} \neq k_{\text{elementární}}$$

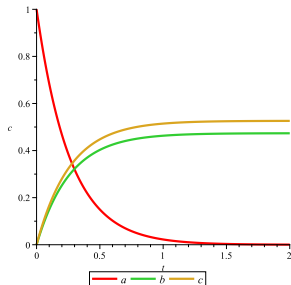
# Paralelní (bočné) reakce

Jaká je pozorovaná rychlostní konstanta vzniku C?

$$k_{AB} = 1 \text{ s}^{-1}, k_{AC} = 10 \text{ s}^{-1}$$



$$k_{AB} = 1.8 \text{ s}^{-1}, k_{AC} = 2 \text{ s}^{-1}$$



# Paralelní (bočné) reakce

pro reaktanty:  $v = -\frac{dc_A}{dt} = k_{AB}c_A + k_{AC}c_A$ ,

pro produkty:  $v = \frac{dc_B}{dt} = k_{AB}c_A$ ,  $v = \frac{dc_C}{dt} = k_{AC}c_A$

$$c_A(t) = c_A(0)e^{-(k_{AB}+k_{AC})t}$$

$$c_B(t) = c_B(0) + \frac{k_{AB}}{k_{AB}+k_{AC}}c_A(0)\{1 - e^{-t(k_{AB}+k_{AC})}\}$$

$$c_C(t) = c_C(0) + \frac{k_{AC}}{k_{AB}+k_{AC}}c_A(0)\{1 - e^{-t(k_{AB}+k_{AC})}\}$$

- Oba produkty vznikají se stejnou rychlostní konstantou

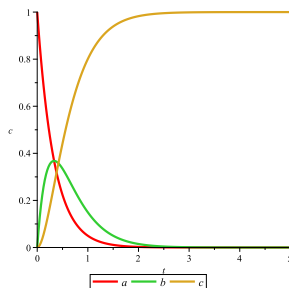
$$k_{\text{obs}} = k_{AB} + k_{AC}$$

- Poměr produktů v každém čase:  $\frac{c_B}{c_C} = \frac{k_{AB}}{k_{AC}}$
- Efektivita děje  $\eta_{AB} = \frac{k_{AB}}{k_{\text{obs}}} = \frac{k_{AB}}{\sum k_r}$





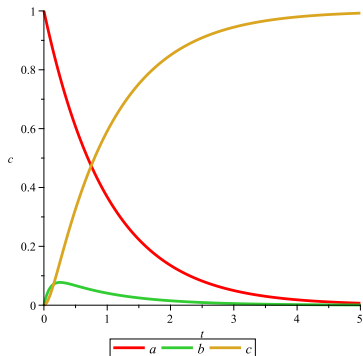
$$k_1 = 3 \text{ s}^{-1}, k_2 = 3 \text{ s}^{-1}$$



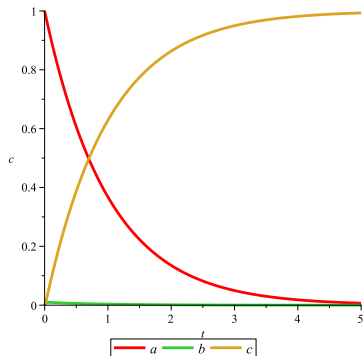
$$c_B(t) = \frac{c_A(0)k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$



$$k_1 = 1 \text{ s}^{-1}, k_2 = 10 \text{ s}^{-1}$$



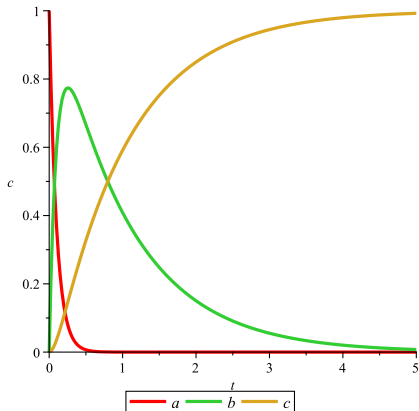
$$k_1 = 1 \text{ s}^{-1}, k_2 = 100 \text{ s}^{-1}$$



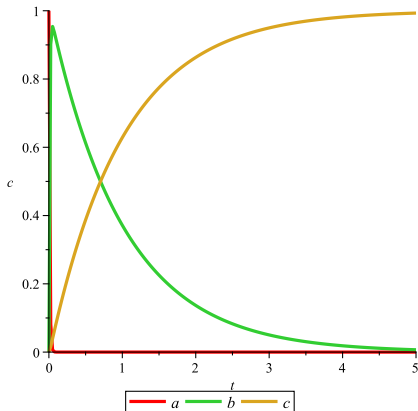
Když je  $k_1 \ll k_2$  pak je  $k_1$  rychlost určující krok a B (skoro) vůbec nevidíme.

# Následné reakce

$$k_1 = 10 \text{ s}^{-1}, k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$$



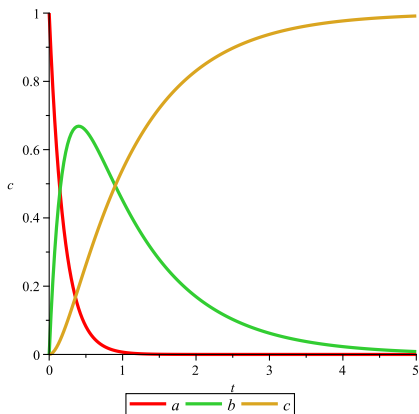
$$k_1 = 100 \text{ s}^{-1}, k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$$



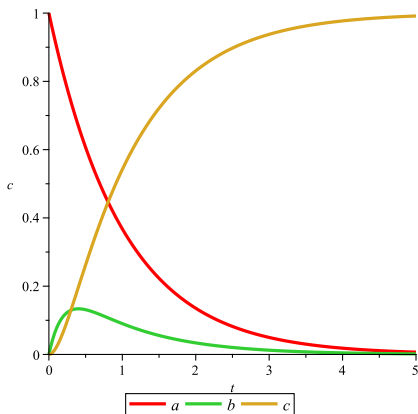
Když je  $k_1 \gg k_2$  pak A skoro vůbec nevidíme a reakce se blíží kinetice prvního řádu:  $c_B(t) = c_A(0)(e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \doteq c_A(0)e^{-k_2 t}$ .

# Následné reakce

$$k_1 = 5 \text{ s}^{-1}, k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$$

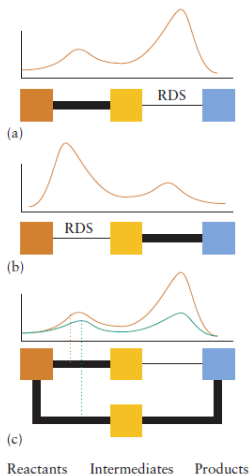


$$k_1 = 1 \text{ s}^{-1}, k_2 = 5 \text{ s}^{-1}$$

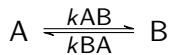


Když jsou  $k_1, k_2$  podobně velké, je nemožné je rozlišit (bez znalostí absolutních hodnot).

# Krok určující rychlost

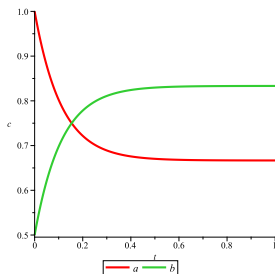


# Vratné reakce



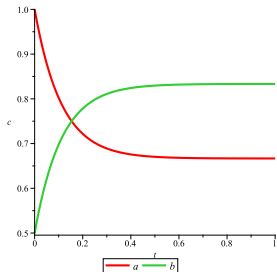
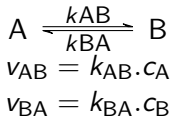
$$v_{AB} = k_{AB} \cdot c_A$$

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



$$\frac{dc_A}{dt} = -k_{AB} \cdot c_A + k_{BA} \cdot c_B$$

# Vratné reakce



$$\frac{dc_A}{dt} = -k_{AB} \cdot c_A + k_{BA} \cdot c_B$$

Počáteční podmínky:

$$t = 0 : c_B = 0, c_A = c_A(0)$$

Zákon zachování hmotnosti:

$$c_A(0) = c_A + c_B$$

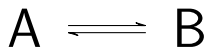
Pak:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_{AB} \cdot c_A + k_{BA} \cdot (c_A(0) - c_A)$$

$$c_A(t) = \text{const}_1 + \text{const}_2 e^{-(k_{AB} + k_{BA})t}$$

$$k_{\text{obs}} = k_{AB} + k_{BA}$$

# Vztah mezi rovnovážnou konstantou a rychlostmi chemických dějů



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

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

V rovnováze:

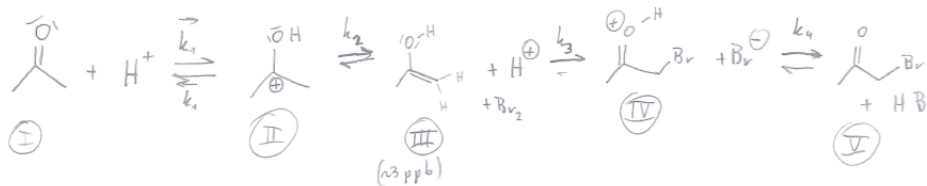
$$v_{AB} = v_{BA}$$

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

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



# Př. Bromace acetonu



$$\text{I} \quad -\frac{dc_{\text{I}}}{dt} = k_1 c_{\text{I}} c_{\text{H}^+} - k_{-1} c_{\text{I}}^{\text{OH}}$$

$$\text{II} \quad -\frac{dc_{\text{II}}}{dt} = k_2 c_{\text{II}}^{\text{OH}} - k_2 c_{\text{III}} \cdot c_{\text{H}^+} + k_{-1} c_{\text{I}}^{\text{OH}} - k_{-1} c_{\text{I}} c_{\text{H}^+}$$

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

s jednotlivými reakcemi prvního řádu má vždy uzavřené řešení.

$$\frac{dc_n}{dt} = \sum_{i=1}^n k_{n_i} \cdot c_n$$

$$c_n(t) = \sum_{i=1}^n a_{n_i} e^{-\lambda_i t} + \vartheta_m$$

Kde  $a_{n_i}$ ,  $\lambda_i$  a  $\vartheta_m$  se hledá - algebraicky, numericky nebo v přehledech řešení.

Podmínky pro validní lineární regresi: Bez jejich splnění, ne že je lineární regrese nepřesná, ale nefunguje!

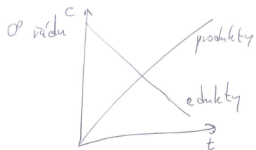
- Homoskedastická data bez odlehlých hodnot.
- Závislost musí být lineární (korelační koeficient  $r$  o tom nevypovídá viz Askombův čtverec); kontrola: analýza reziduálů - nutnost bílého šumu.

<https://www.stat.berkeley.edu/~stark/SticiGui/Text/correlation.htm>

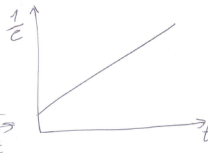
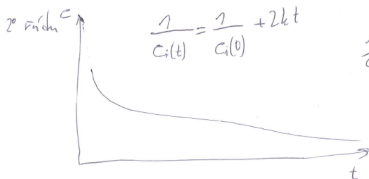
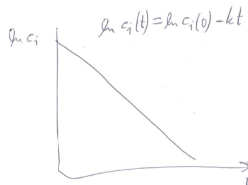
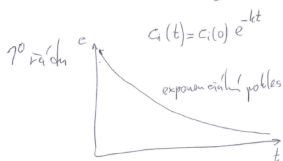
ENV006 Statistical thinking and data treatment

# Linearizace často vytvoří heteroskedastická data

pro která nelze použít lineární regresí!

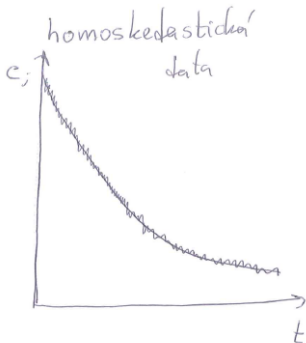


$$c_i(t) - c_i(0) = kt$$

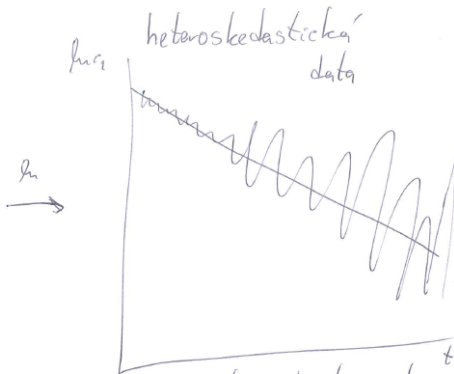


# Linearizace často vytvoří heteroskedastická data

pro která nelze použít lineární regresi!

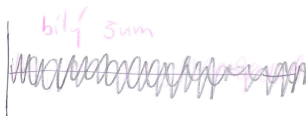
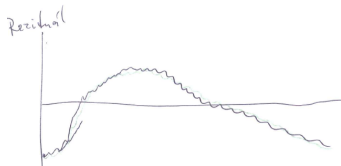
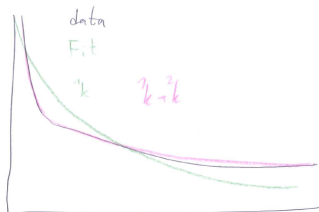


Fitovat exponenciálně  
Marquardt-Lavenberg



• mohl bych vážit, ale musel  
bych zvážit  $k$  - a to zjistíji 😊

# Analýza reziduálů - bílý šum



Pozorováním rychlostí chemických reakcí můžeme získat informace o **mechanismech reakcí**, o reakční dynamice. Reakce mohou být nezávislé na koncentraci reagující látky (0tého řádu), záviset první mocninou (1. řádu), druhou mocninou (2. řádu) nebo mohou být ještě složitější. Z jednoduchého zápisu **diferenciální rovnice** integrací dostáváme průběh koncentrace v čase - **rychlostní rovnici v integrálním tvaru**.

Rychlosti reakcí jsou charakterizovatelné rychlostními konstantami a poločasy či středními dobami reakcí. Pozorovaná rychlostní konstanta často neodpovídá konstantě elementárního kroku, protože reakce bývají složeny z kroků několika a celkové charakterizování reakce se nazývá reakční mechanismus. Pokud jej známe opravdu dobře, víme o všech elementárních krocích mezi Adukty a Produkty a známe hodnoty rychlostních konstant těchto elementárních kroků.