

Chemická kinetika 3

Dominik Heger

Masaryk University

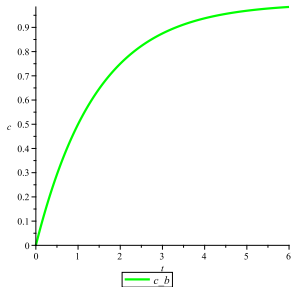
hegerd@chemi.muni.cz

C4660 Základy fyz. chem.

- 1 Shrnutí minulého
- 2 Chemická kinetika v grafech
- 3 Řešení rychlostních rovnic využívající přiblížení
 - Pseudo prvního řádu
 - Předřazená rovnováha
 - Ustálený stav
- 4 Unimolekulární rozklad
- 5 Enzymová katalýza - neprobrána - nebude součástí zkoušky
- 6 Fotochemické reakce
- 7 Různě rychlé reakce a jejich měření, metody stanovení rychlostních rovnic (Atkins 21.1.1, 21.1.2.4)

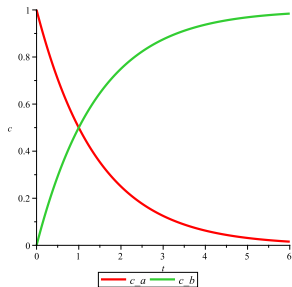
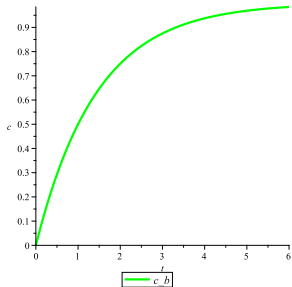
Chemická kinetika v grafech - příklady (2)

Pro reakci $A \rightarrow B$ je vznik produktu znázorněn následujícím grafem. Naznač počáteční koncentraci látky A a průběh jejího poklesu.



Chemická kinetika v grafech - příklady (2)

Pro reakci $A \rightarrow B$ je vznik produktu znázorněn následujícím grafem. Naznač počáteční koncentraci látky A a průběh jejího poklesu.



Chemická kinetika v grafech - příklady (4)

Z látky **A** vznikají dva produkty (**B**, **C**) s rychlostními konstantami $k_B = 5 \text{ s}^{-1}$ a $k_C = 10 \text{ s}^{-1}$. Nakresli průběhy koncentrací pro A, B a C v čase, když $c_A(0) = 1 \text{ M}$, a $c_B(0) = c_C(0) = 0 \text{ M}$.

Důležité jsou:

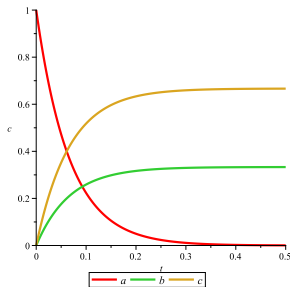
- 1 Správný průběh poklesu koncentrace látky A včetně hodnot časů.
- 2 Správný průběh a konečné koncentrace látek B a C.

Chemická kinetika v grafech - příklady (4)

Z látky **A** vznikají dva produkty (**B**, **C**) s rychlostními konstantami $k_B = 5 \text{ s}^{-1}$ a $k_C = 10 \text{ s}^{-1}$. Nakresli průběhy koncentrací pro A, B a C v čase, když $c_A(0) = 1 \text{ M}$, a $c_B(0) = c_C(0) = 0 \text{ M}$.

Důležité jsou:

- 1 Správný průběh poklesu koncentrace látky A včetně hodnot časů.
- 2 Správný průběh a konečné koncentrace látek B a C.

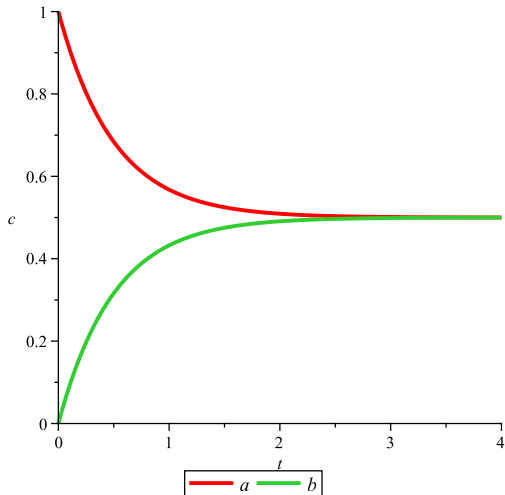


Chemická kinetika v grafech - příklady (7)

Nakresleme průběhy koncentrací látek A a B pro vratnou reakci, kde $k_1 = k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$ pokud vyjdeme z počátečních koncentrací $c_A = 1 \text{ M}$, $c_B = 0 \text{ M}$.

Chemická kinetika v grafech - příklady (7)

Nakresleme průběhy koncentrací látek A a B pro vratnou reakci, kde $k_1 = k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$ pokud vyjdeme z počátečních koncentrací $c_A = 1 \text{ M}$, $c_B = 0 \text{ M}$.

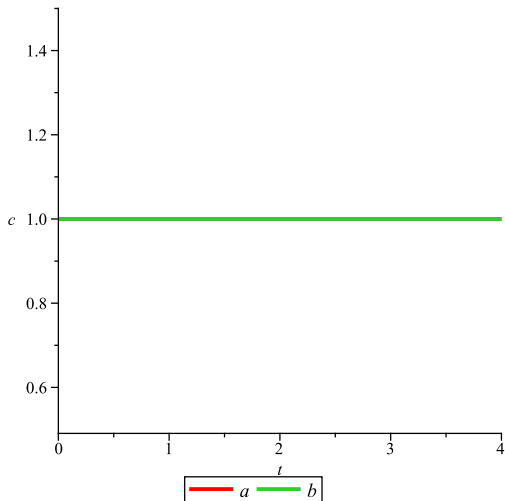


Chemická kinetika v grafech - příklady (8)

Nakresleme průběhy koncentrací látek A a B pro vratnou reakci, kde $k_1 = k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$ pokud vyjdeme z počátečních koncentrací $c_A = 1 \text{ M}$, $c_B = 1 \text{ M}$.

Chemická kinetika v grafech - příklady (8)

Nakresleme průběhy koncentrací látek A a B pro vratnou reakci, kde $k_1 = k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$ pokud vyjdeme z počátečních koncentrací $c_A = 1 \text{ M}$, $c_B = 1 \text{ M}$.



Řešení rychlostních rovnic využívající přiblížení

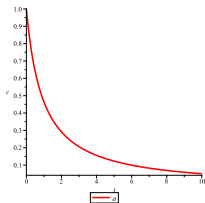
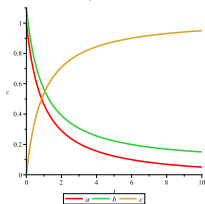
aplikujeme, když se nám chce (a myslíme si, že můžeme) nedělat přesná matematická řešení.

- aproximace pseudoprvního řádu
- předřazená rovnováha
- hypotéza ustáleného stavu

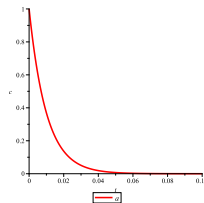
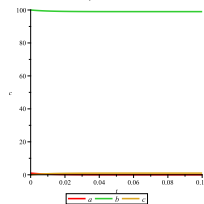
Reakce pseudoprvního řádu

pro rovnici: $A + B \rightarrow C$

$c_A = 1 \text{ M}, c_B = 1.1 \text{ M}$



$c_A = 1 \text{ M}, c_B = 100 \text{ M}$



Reakce pseudoprvního řádu

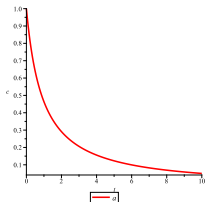
pro reakci: $A + B \rightarrow C$

platí přesně: $v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_C}{dt} = k_2 c_A c_B$.

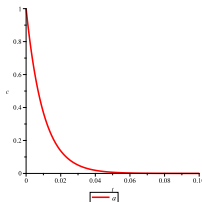
Za podmínky velikého nadbytku látky B, kdy se koncentrace látky B v průběhu reakce v podstatě nezmění, platí:

$v = k^{\text{pseudo}} c_A$, kde $k^{\text{pseudo}} = k_2 \cdot c_B$, c_A je **limitující reagent**.

$c_A = 1 \text{ M}, c_B = 1.1 \text{ M}$



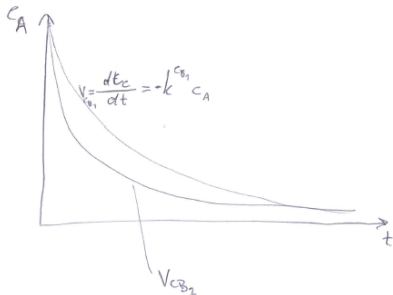
$c_A = 1 \text{ M}, c_B = 100 \text{ M}$



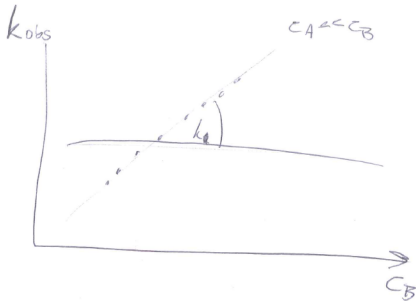
Stanovení konstanty druhého řádu využitím přiblížení pseudoprvního řádu

pro reakci: $A + B \rightarrow C$

$$v = k^{\text{pseudo}} C_A$$

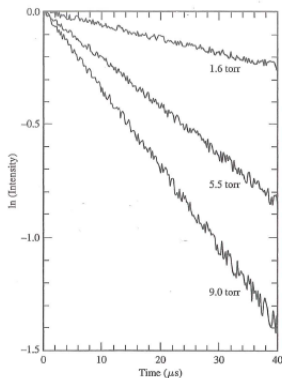
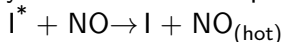


$$k^{\text{pseudo}} = k_2 \cdot C_B$$

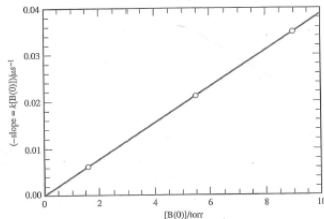


Zjednodužit si reakci tak, aby byly nastaveny podmínky pseudoprvního řádu.

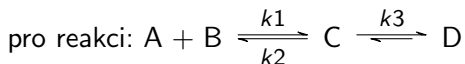
Př. Jaký je řád a rychlostní konstanta pro následující reakci?



p_{NO}/torr	směrnice/ μs^{-1}
1.6	-0.627×10^{-2}
5.5	-0.213×10^{-1}
9	-0.349×10^{-1}



Předřazená rovnováha

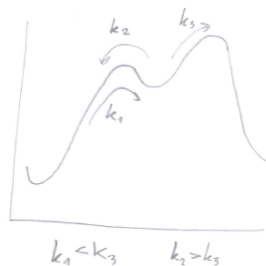
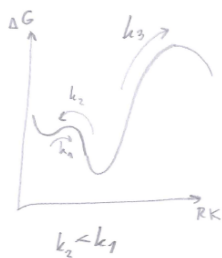
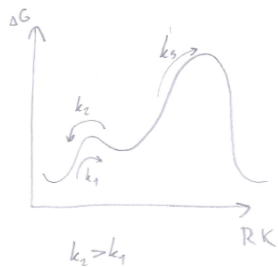


$$K = \frac{c_C}{c_A c_B} = \frac{k_1}{k_2}$$
$$v = \frac{dc_D}{dt} = k_3 c_C = \frac{k_3 k_1}{k_2} c_A c_B$$
$$v = k_{\text{obs}} c_A c_B, \text{ kde } k_{\text{obs}} = \frac{k_3 k_1}{k_2}$$

Podmínka předřazené rovnováhy: $k_2 \gg k_3$.

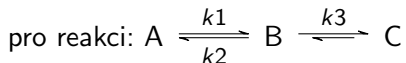
Není podmínkou: $k_1 \gg k_3$.

Podmínka předřazené rovnováhy: $k_2 \gg k_3$



Hypotéza ustáleného stavu

Pro reakci přes meziprodukt platí, že po indukční době se koncentrace meziproductu již nebude měnit a bude podstatně menší než koncentrace výchozích látek.



Podmínka pro ustálený stav: $(k_2 + k_3) \gg k_1$.

Není podmínkou: $k_1 \gg k_3$.

$$v = \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - (k_2 + k_3) c_B \stackrel{!}{=} 0$$

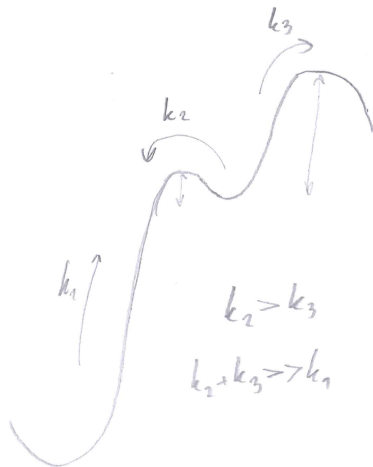
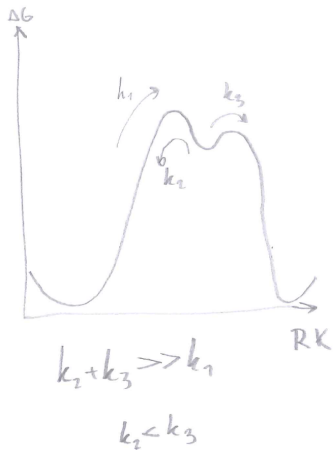
$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B$$

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_{\text{obs}} c_A, \text{ kde } k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3}$$

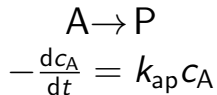
Integrované řešení:

$$c_A(t) = c_A(0) e^{-k_{\text{obs}} t}; \quad c_C(t) = c_C(0) + c_A(t) (1 - e^{-k_{\text{obs}} t})$$

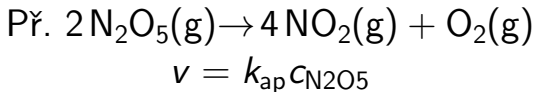
Hypotéza ustáleného stavu: $(k_2 + k_3) \gg k_1$



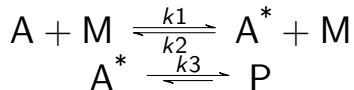
Při vysokých tlacích bylo pozorováno, že molekula **A** přechází na **Produkt** podle rychlostní rovnice:



k_{ap} je pozorovaná rychlostní konstanta.



Lindemannův mechanismus unimolekulárního rozkladu (1922)



přiblížení **ustáleného stavu**:

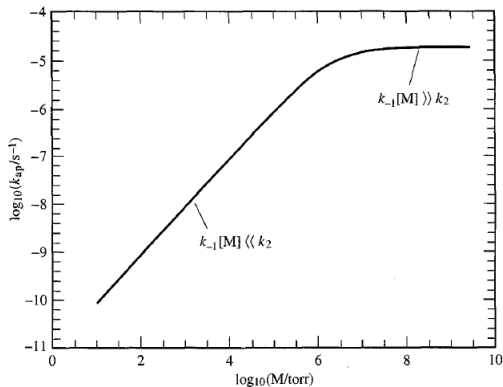
$$\frac{dc_{A^*}}{dt} = k_1 c_A c_M - k_2 c_{A^*} c_M - k_3 c_{A^*} = 0$$

pro c_{A^*} :

$$c_{A^*} = \frac{k_1 c_A c_M}{k_2 c_M + k_3}$$

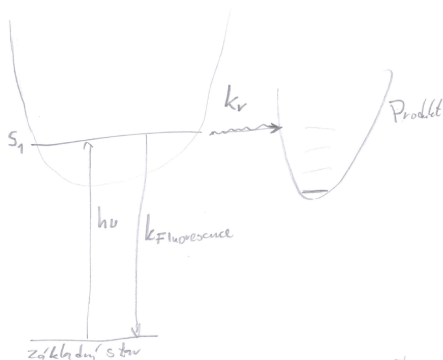
$$\text{dosadíme pro } c_P: \frac{dc_P}{dt} = k_3 c_{A^*} = \frac{k_3 k_1 c_A c_M}{k_2 c_M + k_3}$$

Lindemannův mechanismus unimolekulárního rozkladu (1922)



$$k_{app} \equiv \frac{1}{c_A} \frac{dc_p}{dt}$$



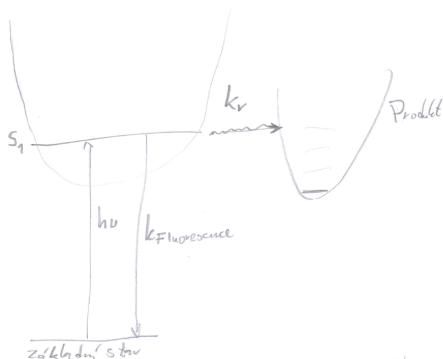


Paralelní (bočné) reakce

$$k_{\text{obs}} = k_f + k_r$$

Doba života singletu = doba života fluorescence:

$$\tau_S = \tau_f = 1/k_{\text{obs}} = 1/(k_f + k_r).$$



Paralelní (bočné) reakce

$$k_{\text{obs}} = k_f + k_r$$

Doba života singletu = doba života fluorescence:

$$\tau_S = \tau_f = 1/k_{\text{obs}} = 1/(k_f + k_r).$$

Radiativní doba života:

$\tau_r = 1/k_f$, je delší než doba života fluorescence.

Vztah mezi kvantovým výtěžkem a rychlostními konstantami

$$\Phi(\lambda) = \frac{\text{počet pozorovaných dějů}^*}{\text{počet absorbovaných fotonů}}$$

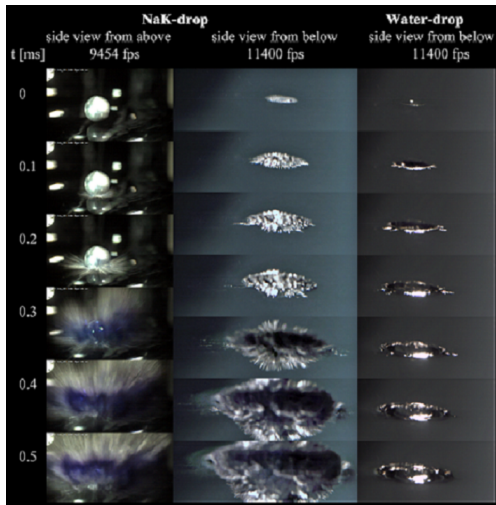
* např. zreagovaných molekul, vzniklých molekul, vyzářených fluorescenčních fotonů.

Kvantový výtěžek fluorescence: $\Phi_f = k_f / (k_f + k_r) = k_f \tau_S$

Kvantový výtěžek reakce: $\Phi_r = k_r / (k_f + k_r) = k_r \tau_S$

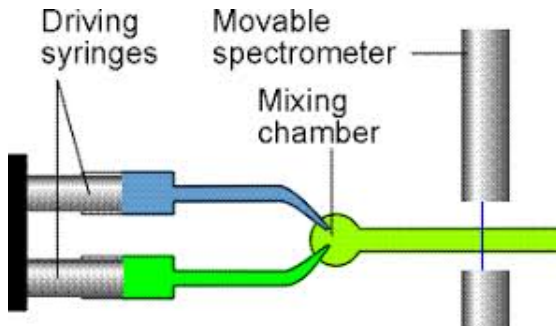
- Odebírání vzorků
- Metoda zastavení reakce (quenching)
- In situ metody (na původním místě)
- Flow metody
- Stop-flow metody
- Relaxační metody, využívající náhlé vychýlení z rovnováhy, př. teplotní skok, skok tlaku, světlem způsobená změna - fluorescenční metody, záblesková fotolýza
- Femtosekundové pump-probe metody

Rychlost letícího sodíku do vody a vytrhávání elektronů

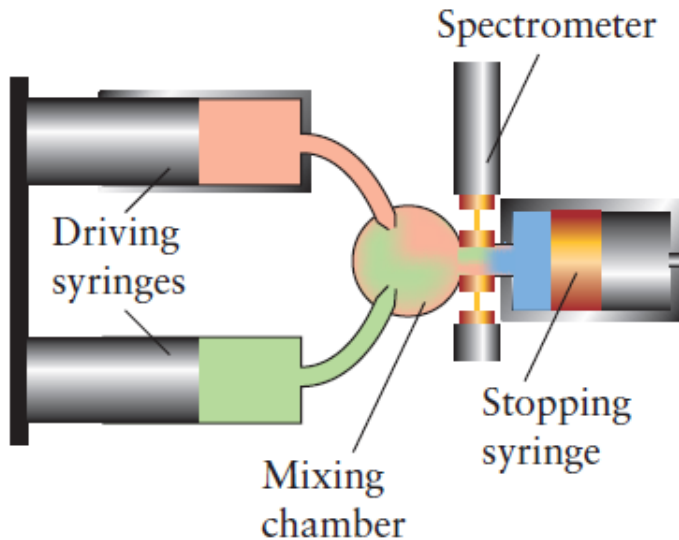


Pavel Jungwirth

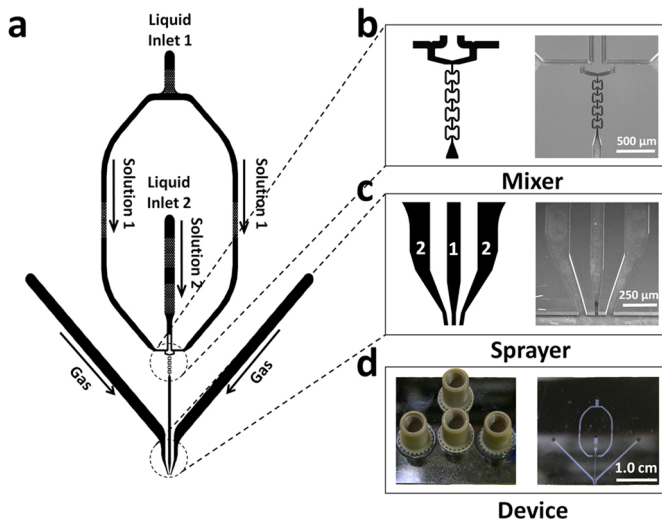
Flow metoda



Stop-flow metoda

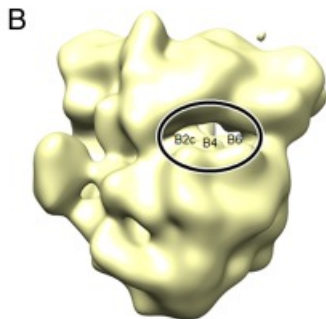
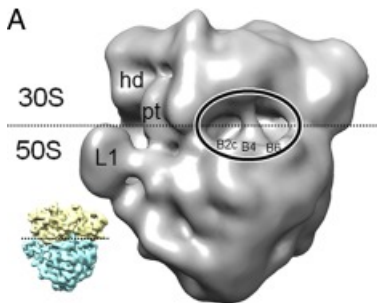


Mixing-Spraying Devices metoda

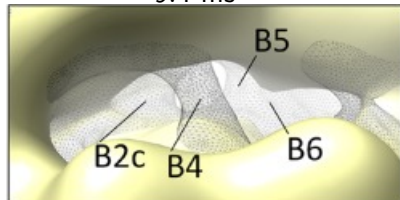


Tapu Shaikh: J Struct Biol. 2009 Dec; 168(3): 388–395.

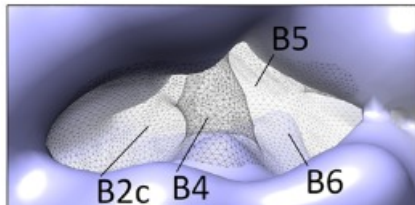
Mixing-Spraying Devices metoda



9.4 ms



43 ms



Proc Natl Acad Sci U S A. 2014 Jul 8; 111(27):9822–9827.

- Metoda teplotního skoku
- Metoda tlakového skoku
- Záblesková fotolýza

Záblesková fotolýza

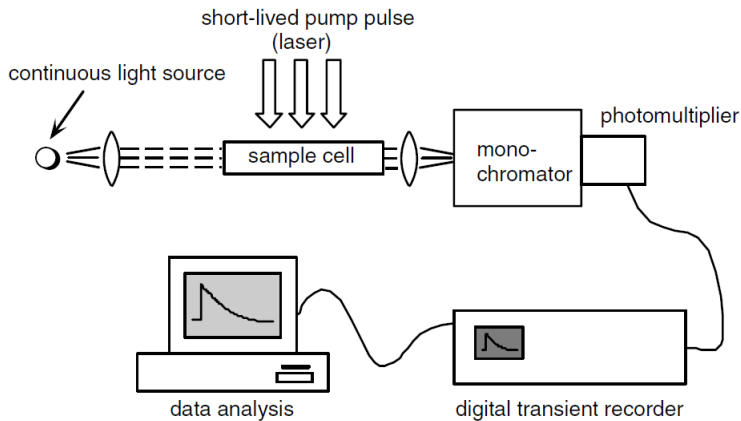


Figure 3.14 Kinetic setup for flash photolysis

Pump-probe metody

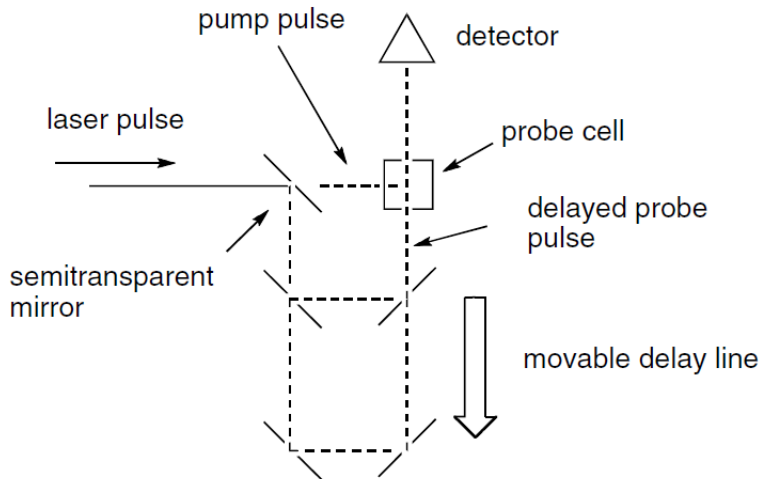
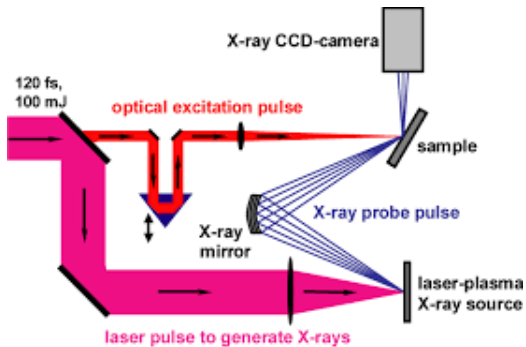
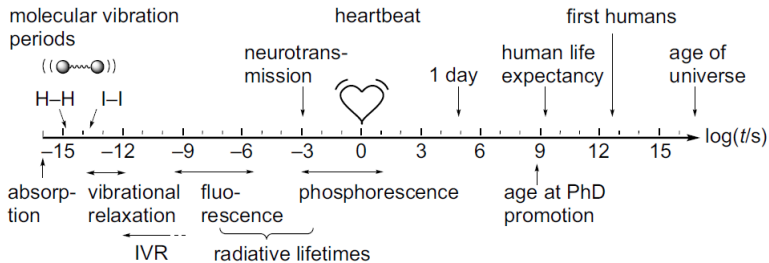


Figure 3.16 Conceptual design of a pump-probe apparatus

Pump-probe X-ray



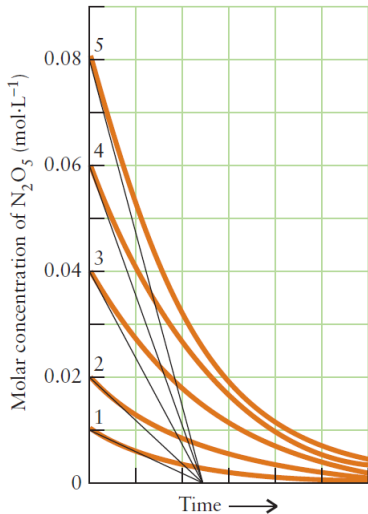
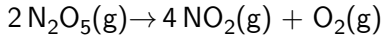
Časová škála



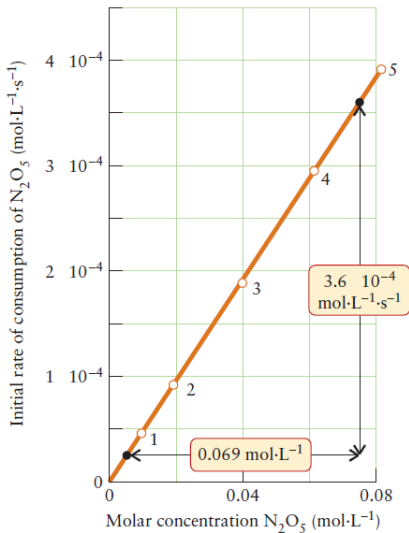
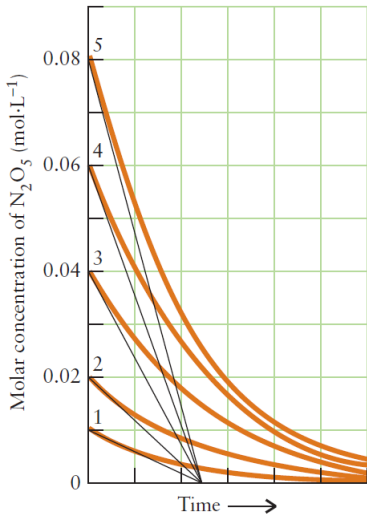
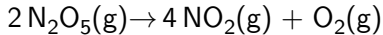
Některé metody stanovení rychlostních rovnic a konstant

- Metoda počátečních rychlostí
- Izolační metoda

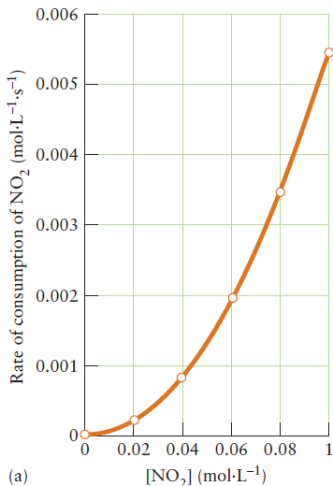
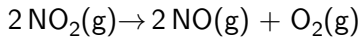
Metoda počátečních rychlostí (první řád)



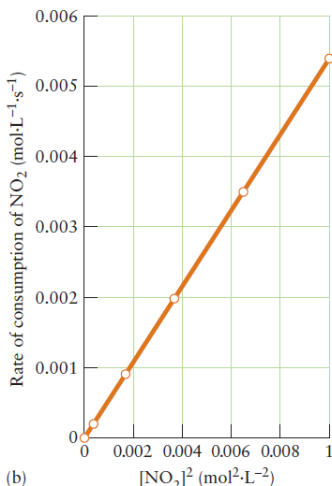
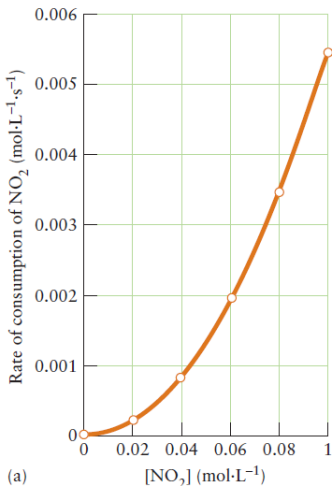
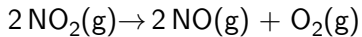
Metoda počátečních rychlostí (první řád)



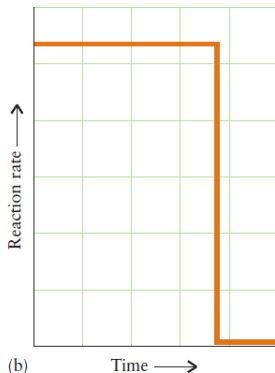
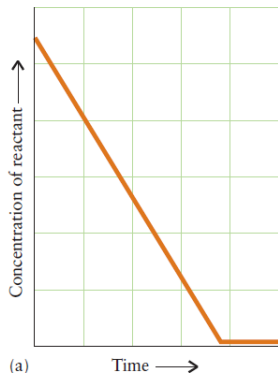
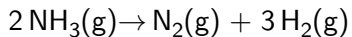
Metoda počátečních rychlostí (druhý řád)



Metoda počátečních rychlostí (druhý řád)



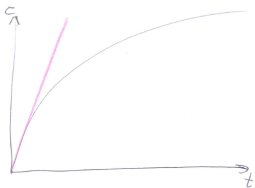
Metoda počátečních rychlostí (nultý řád)



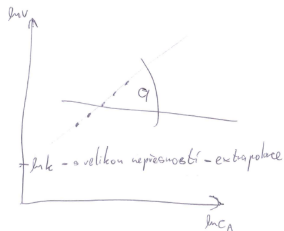
Metoda počátečních rychlostí - obecně

Spočívá v naměření rychlostí z počátku reakce a jejich vhodného vynesení za účelem stanovení mocnin v rychlostní rovnici.

Metoda počátečních rychlostí



$$v = k c_A^a$$
$$\ln v = \ln k + a \ln c_A$$



Potřeba experimentu

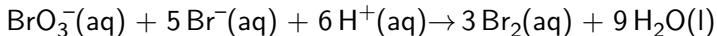
Reaction	Rate law*
Gas phase $\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2 \text{HI}$	$k[\text{H}_2][\text{I}_2]$
$2 \text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	$k[\text{HI}]^2$
$2 \text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k[\text{N}_2\text{O}_5]$
$2 \text{N}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$	$k[\text{N}_2\text{O}]$
$2 \text{NO}_2 \longrightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$	$k[\text{NO}_2]^2$
$\text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow 2 \text{CH}_3$	$k[\text{C}_2\text{H}_6]$

Rychlostní rovnici je třeba zjistit experimentálně - nelze jej vyčíst ze stechiometrie zapsané reakce.

Některé metody stanovení rychlostních rovnic a konstant

- Metoda počátečních rychlostí
- Izolační metoda

Př. Metoda počátečních rychlostí pro více komponentní systém



Pro koncentrace jednotlivých komponent uvedené v tabulce byly stanoveny počáteční rychlosti. Jaká je rychlostní rovnice?

Experiment	Initial concentration ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)			Initial rate ($\text{mmol BrO}_3^- \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
	BrO_3^-	Br^-	H_3O^+	
1	0.10	0.10	0.10	1.2
2	0.20	0.10	0.10	2.4
3	0.10	0.30	0.10	3.5
4	0.20	0.10	0.15	5.5

Neboj - v kinetice se dá vše odvodit a vymyslet



Timo