

Chemická kinetika

Chemická kinetika studuje

- Rychlost chemických reakcí
- Mechanismus reakcí (reakční kroky)

Rychlé reakce – výbuch, neutralizace $\text{H}^+ + \text{OH}^-$

Pomalé reakce – rezivění železa

Časová závislost průběhu chemických reakcí

Závislost koncentrace na čase

Rozdíl od termodynamiky (TD nezjišťuje časový průběh)

Reakční kinetika

Časová závislost průběhu chemických reakcí
Závislost koncentrace na čase

1850 Wilhelmy:

hydrolýza sacharózy

1864 Guldberg a Waage

$K = k_1/k_2 = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$

1865 Harcourt, Esson:

$HI + H_2O_2$

$KMnO_4 + (COOH)_2$

1884 Van't Hoff:

$MeCOOEt + OH^-$

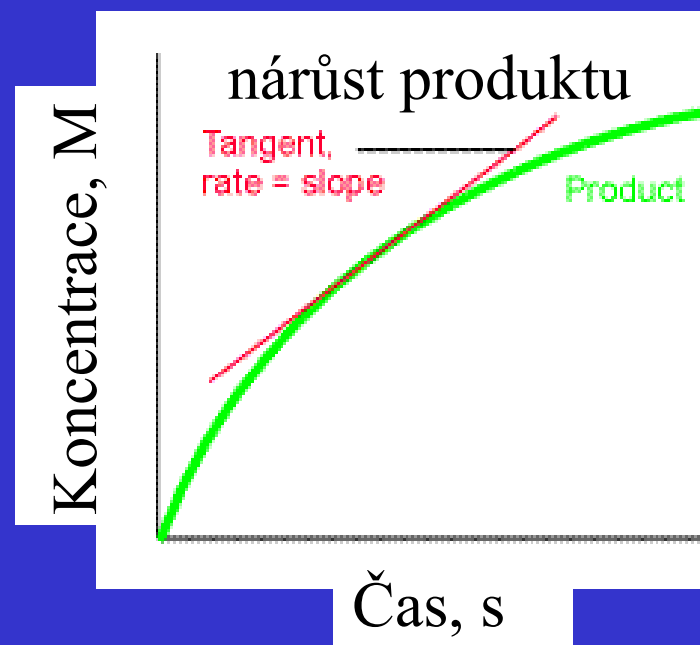
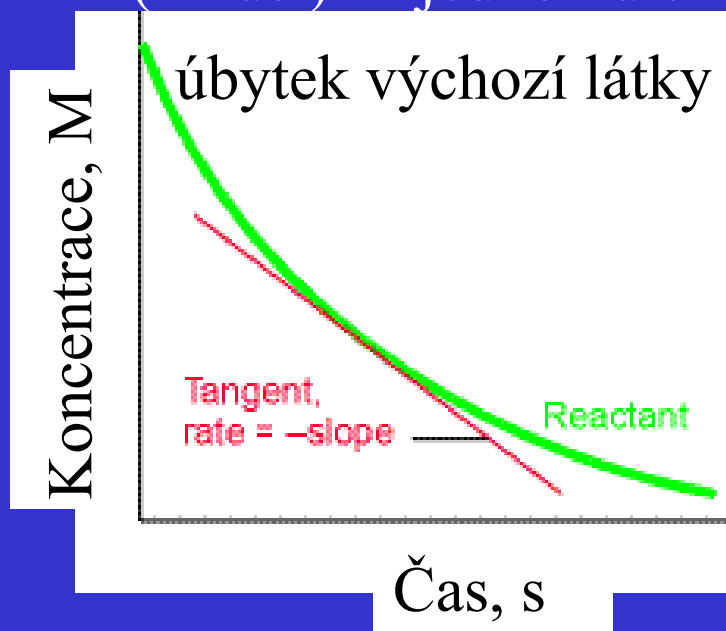
$-dc/dt = k c^n$ $n =$ řád reakce, $k =$ rychlostní konstanta
empiricky odvodil $k = A \exp(-E/RT)$

1889 Arrhenius: interpretoval $E_a =$ energetická bariera reakce

Reakční rychlost



Změna koncentrace výchozí látky R (úbytek) nebo produktu P (nárůst) za jednotku času



Okamžitá rychlost úbytku výchozí látky $-d[R]/dt$

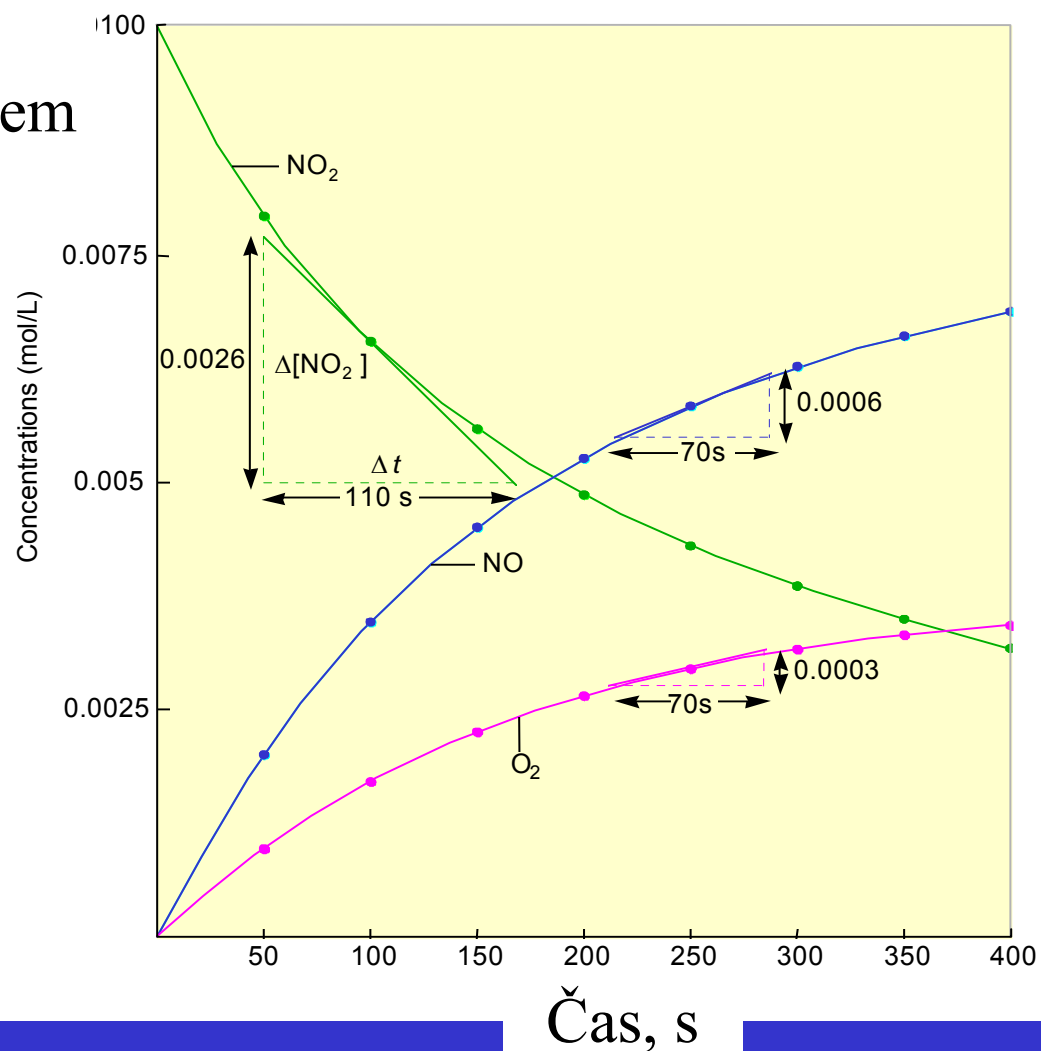
Okamžitá rychlost tvorby produktu $d[P]/dt$

Reakční rychlost s časem klesá, pokles koncentrace reaktantů³

Reakce $2 \text{NO}_2 \rightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$ při $300 \text{ }^\circ\text{C}$

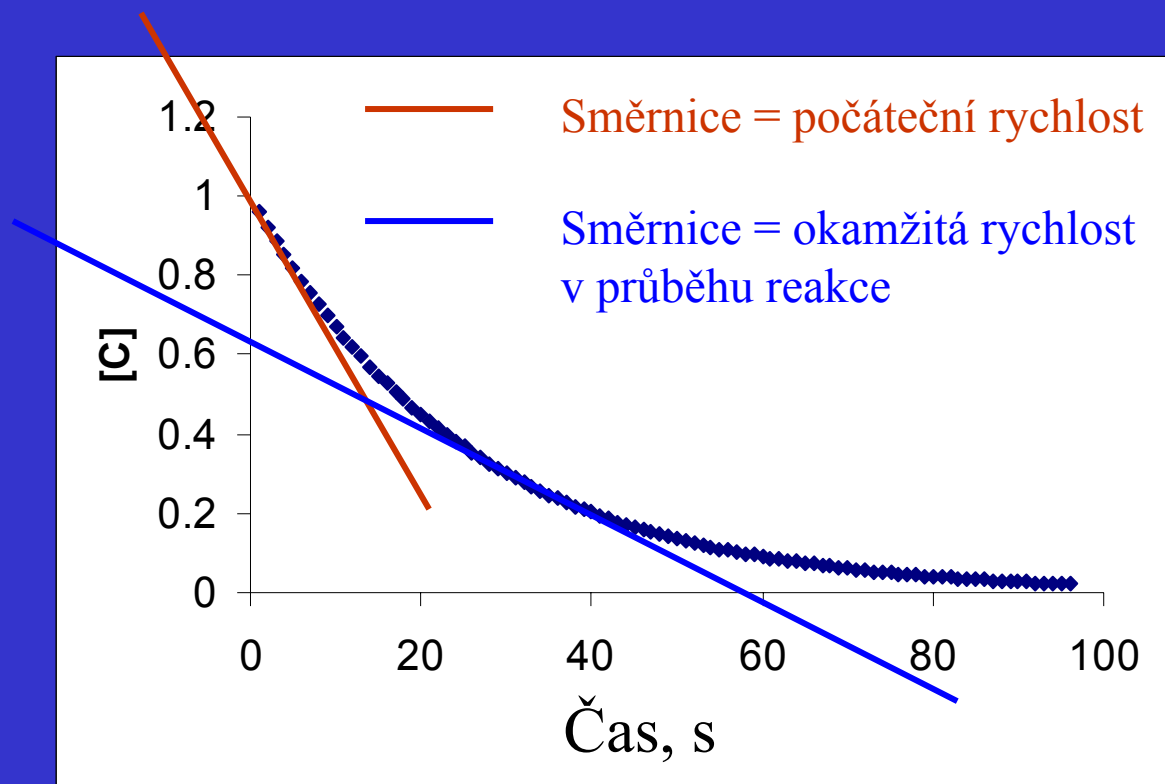
Průměrná rychlost
Změna koncentrace s časem

$$\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$



Počáteční rychlost

Rychlost reakce v čase $t = 0$



Jednotky reakční rychlosti vždy

$[\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}]$

Reakční rychlost

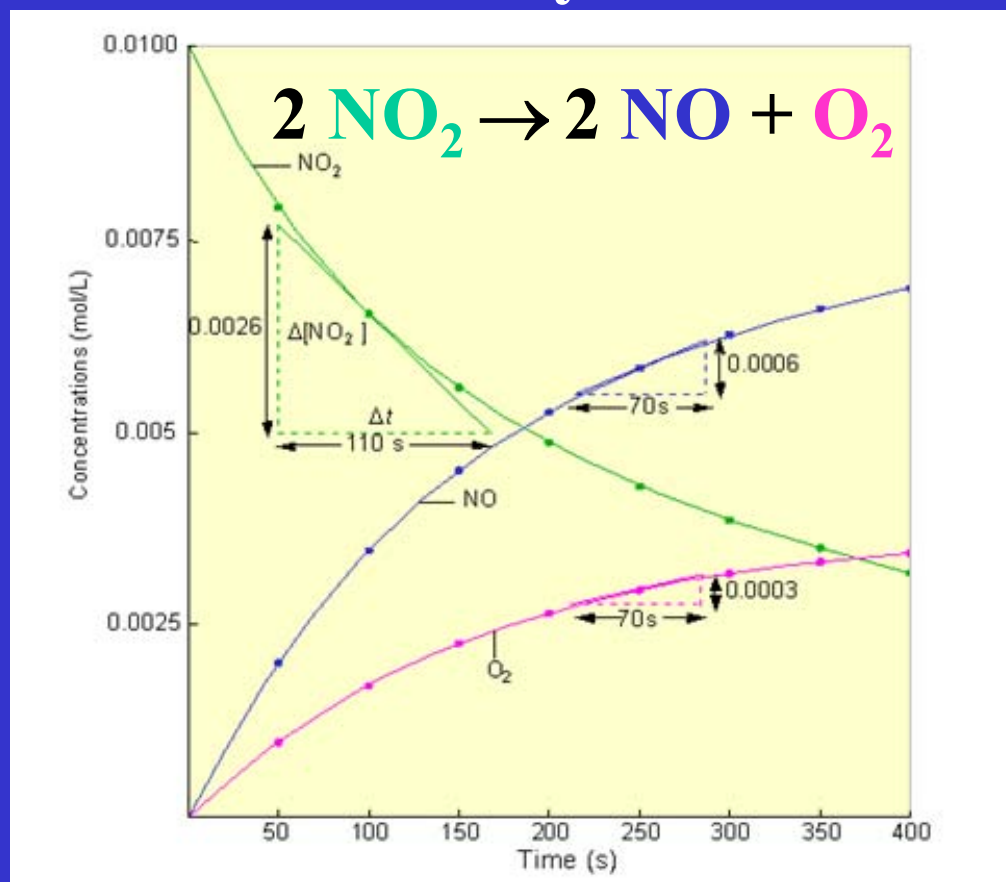


$$Rychlost = \frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt}$$

Stechiometrické koeficienty pro porovnání

- Úbytku různých reaktantů
- Vzniku různých produktů

Reakční rychlost



$$\text{Rychlost} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

Reakční rychlost



$$\text{rychlost} = -\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{CO}]}{dt} = \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{CO}_2]}{dt}$$



$$\text{rychlost} = -\frac{1}{4} \frac{d[\text{PH}_3]}{dt} = \frac{d[\text{P}_4]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$$



$$\text{rychlost} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{F}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2\text{F}]}{dt}$$

Reakční rychlost

Reakční rychlost závisí na:

- Koncentraci reaktantů - na počátku nejvyšší, s poklesem koncentrace rychlost klesá
- Teplotě - zvýšení o 10 °C přibližně dvojnásobná rychlost, Arrheniova rovnice
- Ploše povrchu (pevné reaktanty)
- Katalyzátoru

Závislost reakční rychlosti na koncentraci

Rychlost reakce vzrůstá při zvýšení koncentrace reaktantů



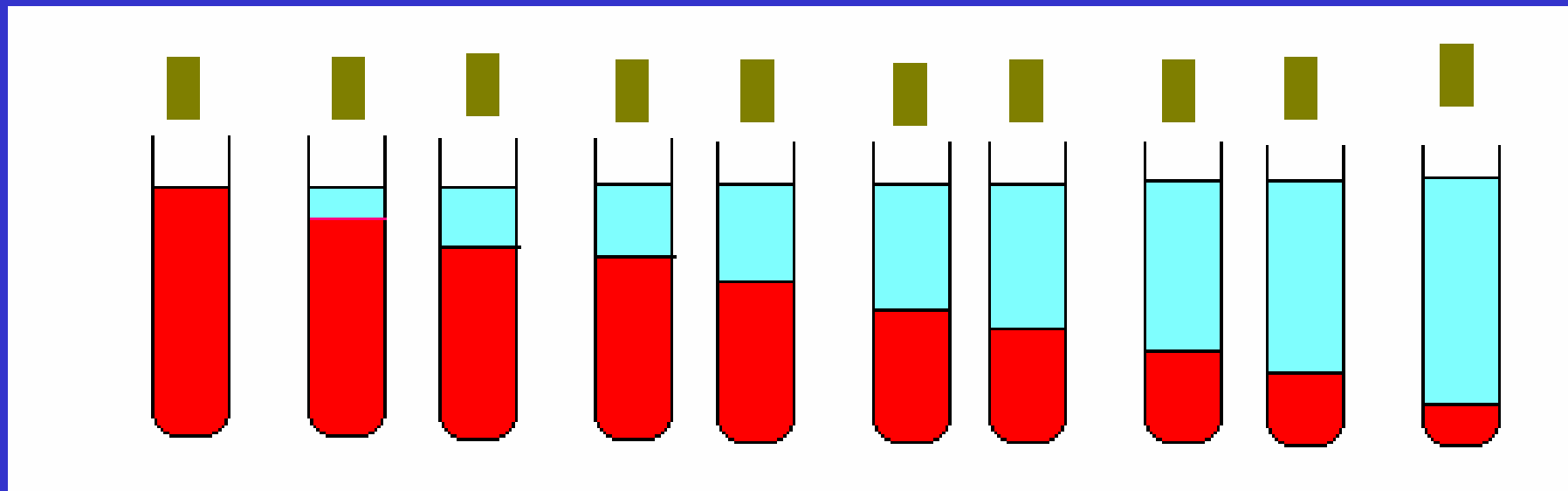
Kyselina



Voda



Mg páska



1777 Wenzel

Kinetická (rychlostní) rovnice



Reakční rychlost = $k [A]^m [B]^n \dots$

m, n = řád reakce, nesouvisí se stechiometrickými koeficienty, může být 0, zlomek, záporný

řád reakce = **výsledek experimentálního měření**

Řád reakce závisí na MECHANIZMU reakce

Reakční rychlost = $k [Br^-] [BrO_3^-] [H^+]$



Kinetická (rychlostní) rovnice

Reakční rychlost = $k [A]^m [B]^n \dots$

Celkový řád reakce $x = m + n + \dots$

m = řád reakce vzhledem k A

Jednotky reakční rychlosti vždy $[\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}]$

k = rychlostní konstanta, jednotky podle kinetické rovnice, aby vyšly jednotky reakční rychlosti $[\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}]$

Nezávisí na koncentraci

Závisí na teplotě

Experimentální zjištění reakčních rychlostí

Měření závislosti koncentrace na čase

Diferenciální kinetická rovnice = závislost rychlosti na koncentraci

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

Integrální kinetická rovnice = závislost koncentrace na čase

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

$$[A] = [A]_0 \exp(-kt)$$

Izolované reakce

Reakce nultého řádu

(vzácné v homogenní kinetice, reakce na povrchu)

Reakce prvního řádu

Reakce druhého řádu

Reakce třetího řádu (vzácné, vyšší řády zřídka)

Reakce prvního řádu

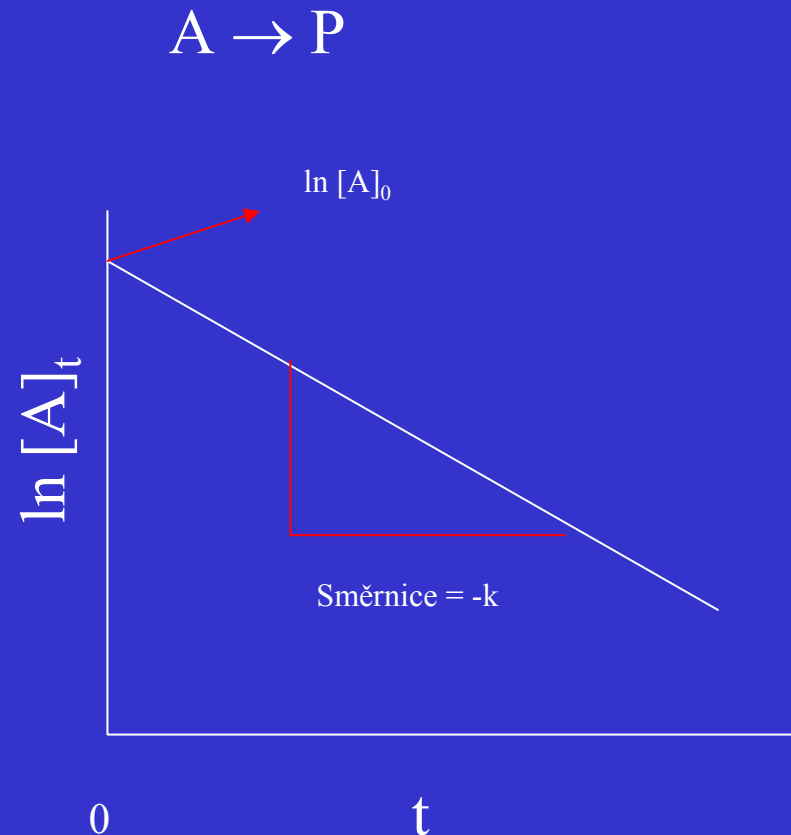
$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 = k[A]$$

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

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

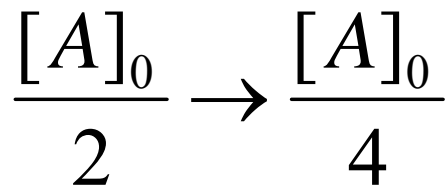
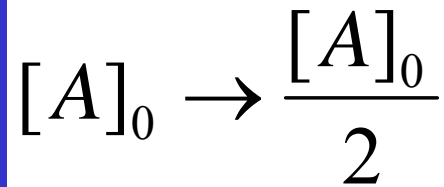
$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$[A] = [A]_0 \exp(-kt)$$



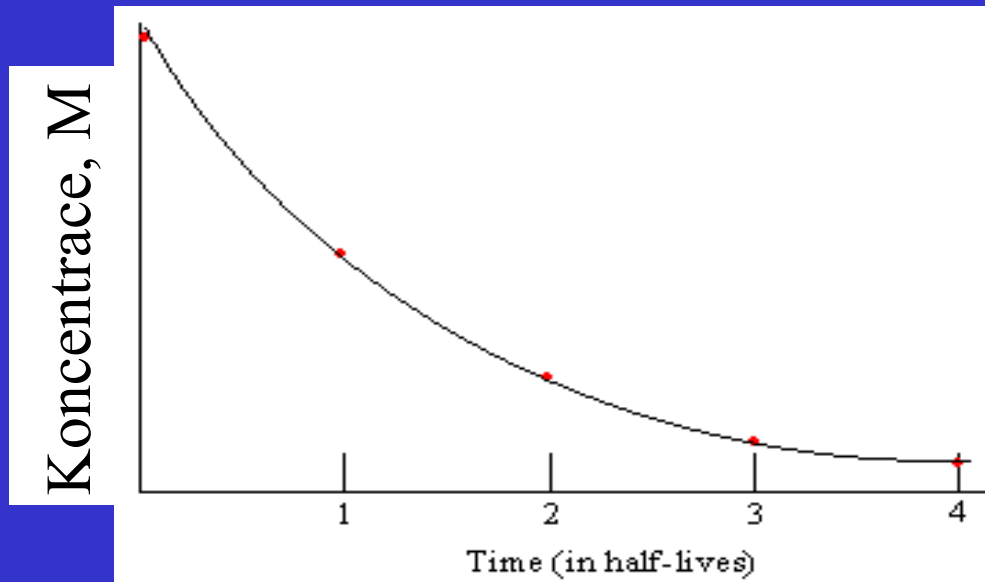
Reakce prvního řádu
Přímka ln[A] versus t

Poločas reakce $t_{1/2}$

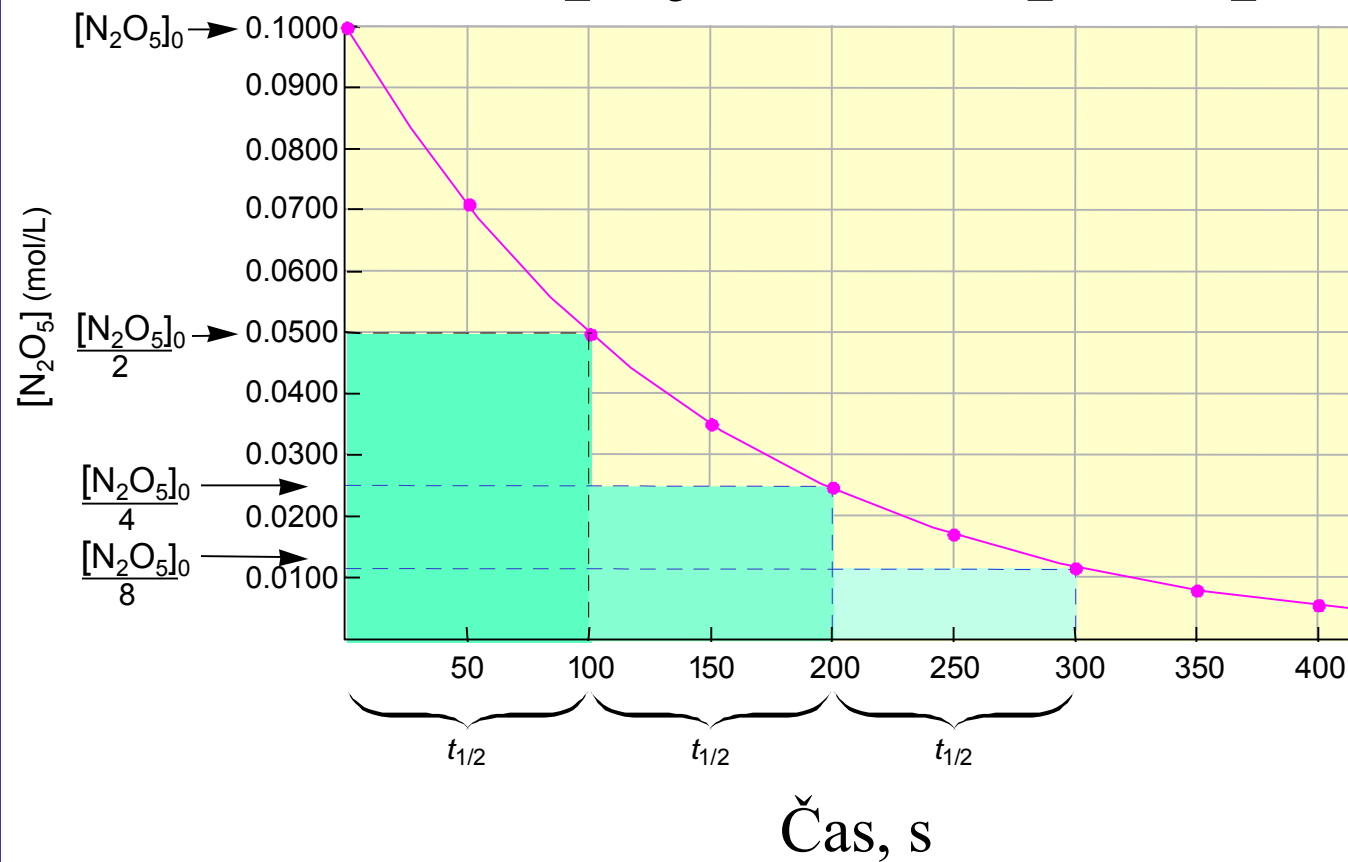


$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

V čase $t = t_{1/2}$



Poločas reakce $t_{1/2}$



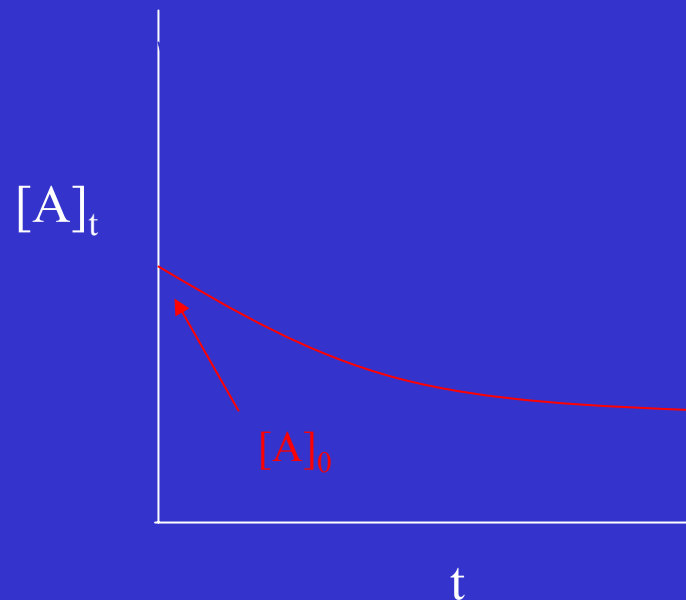
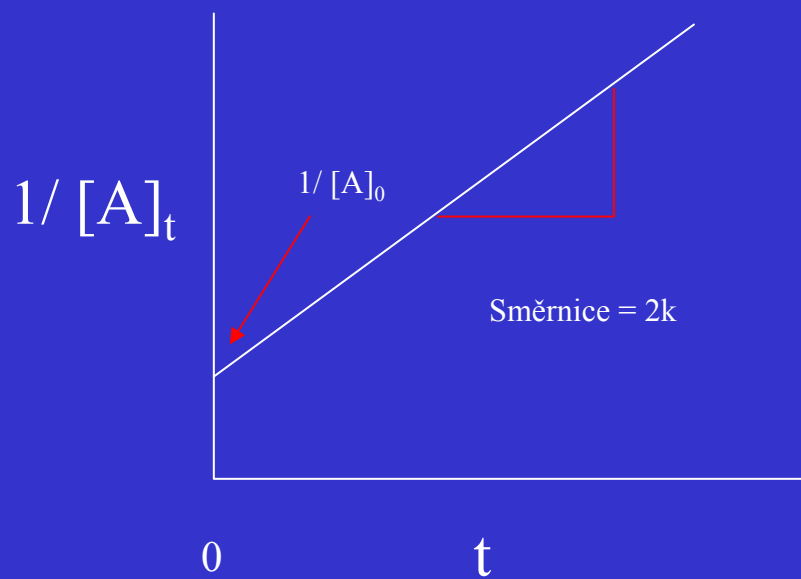
Reakce druhého řádu



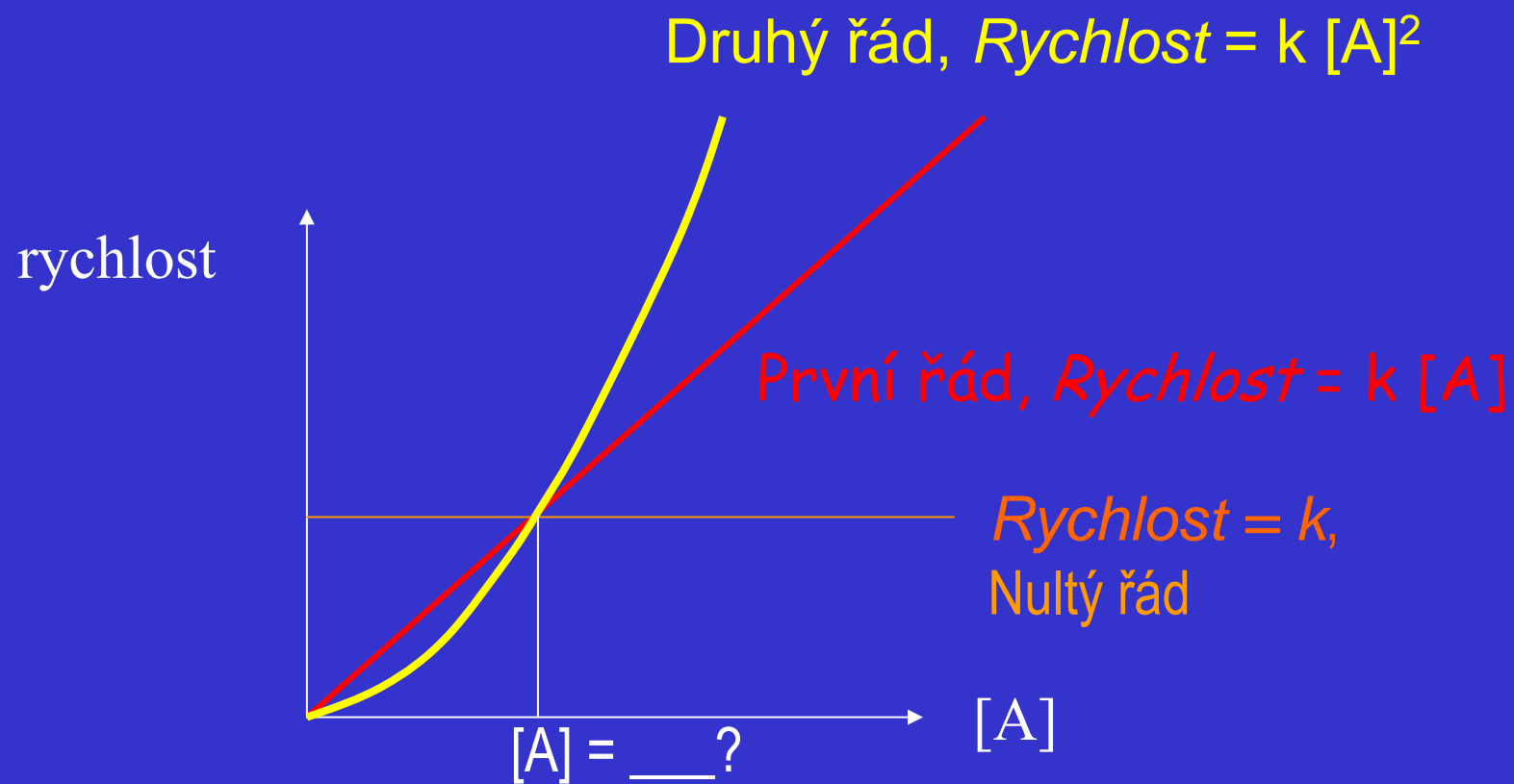
$$- d[A]/2dt = k[A]^2$$

$$d[A]/[A]^2 = - 2kdt$$

$$- 1/[A] + 1/[A]_0 = - 2kt$$



Reakční rychlost



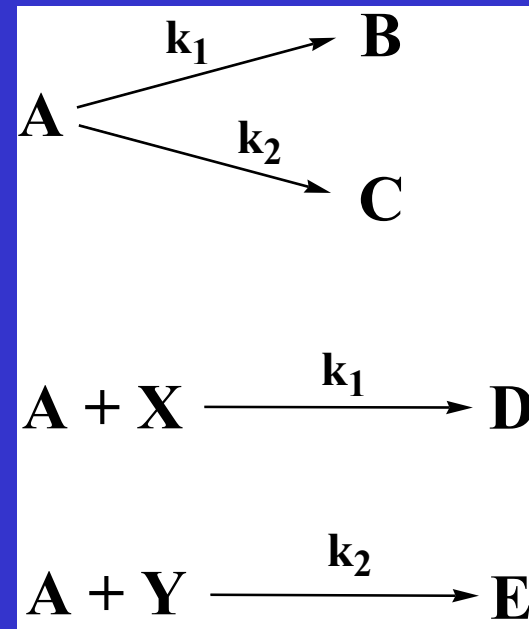
Simultánní reakce

Bočné

- Rozvětvené
- Konkurenční
- Nezávislé
(speciální případ konkurenční reakce)

Zvratné

Následné



Následné reakce



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]$$
$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

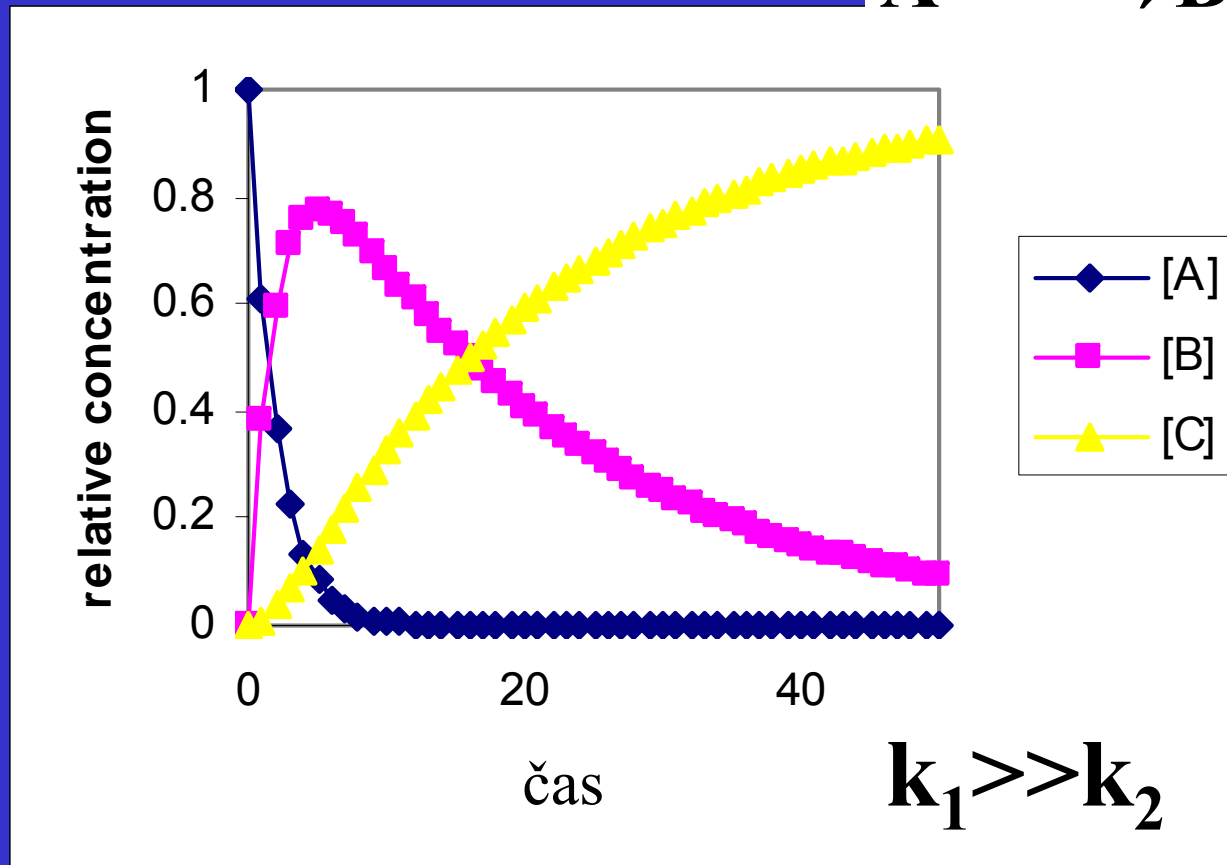
$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

$$[C] = [A]_0 - [A] - [B]$$

$$[C] = [A]_0 \left(1 + \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right)$$

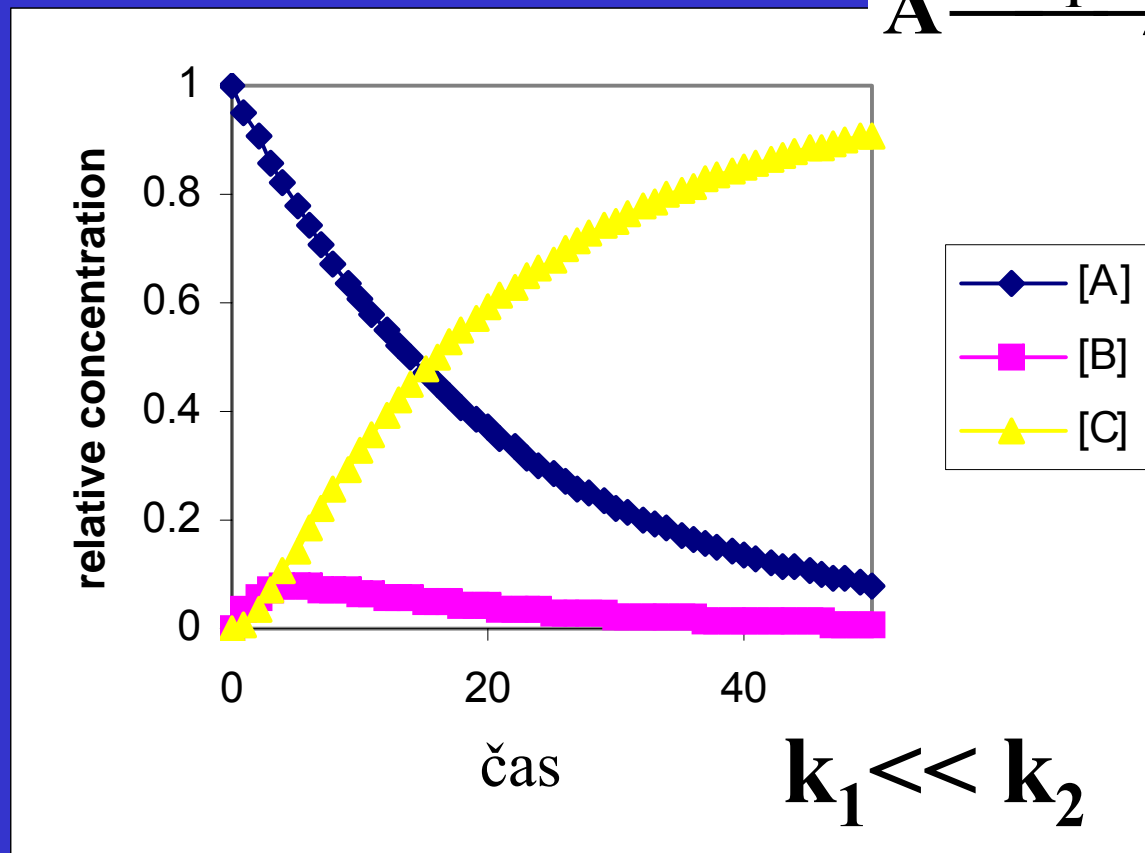
Následné reakce

Druhá reakce pomalá = určuje rychlost = nejpomalejší krok



Následné reakce

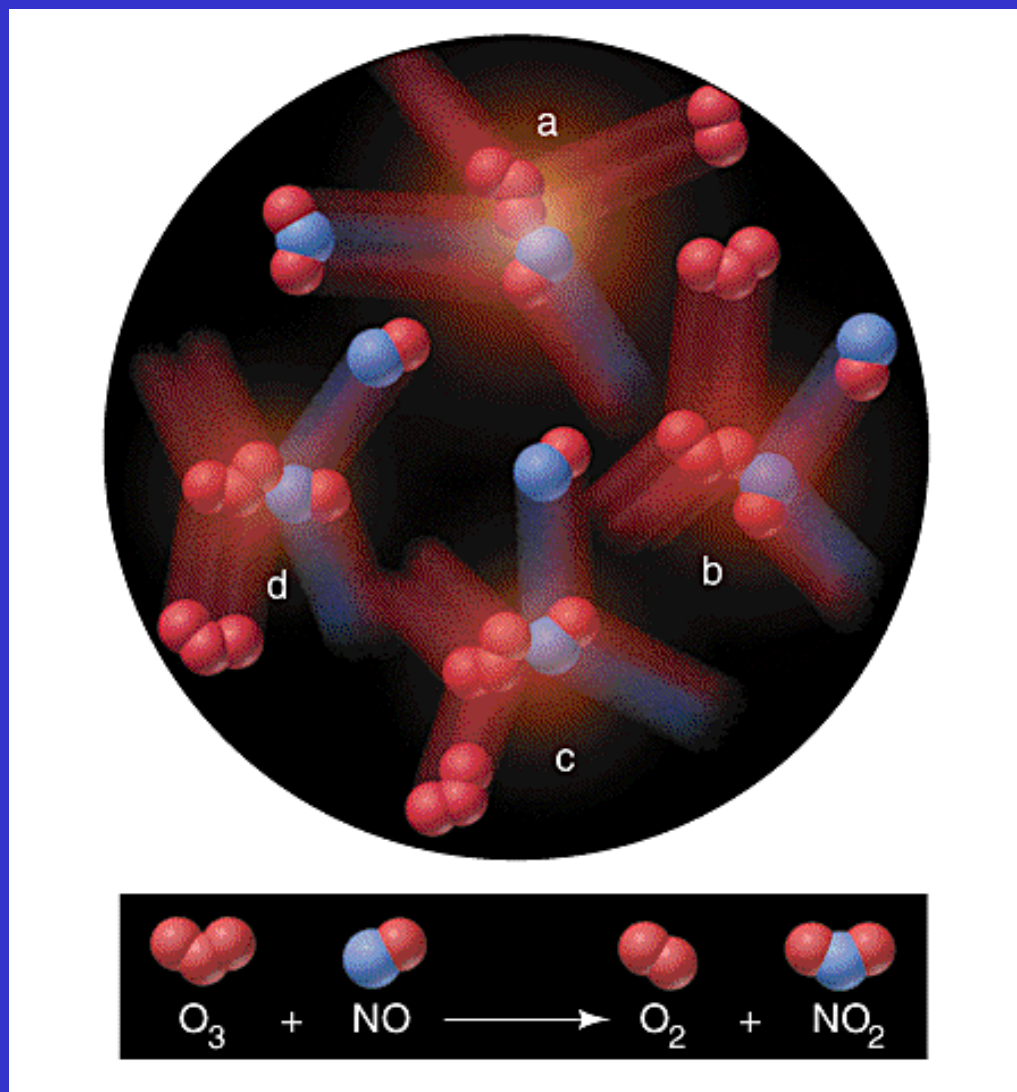
První reakce pomalá = určuje rychlost = stacionární stav



[B] = malá

$d[B]/dt = 0$

Srážková teorie reakční rychlosti



Srážková teorie reakční rychlosti

Rychlostní konstanta k

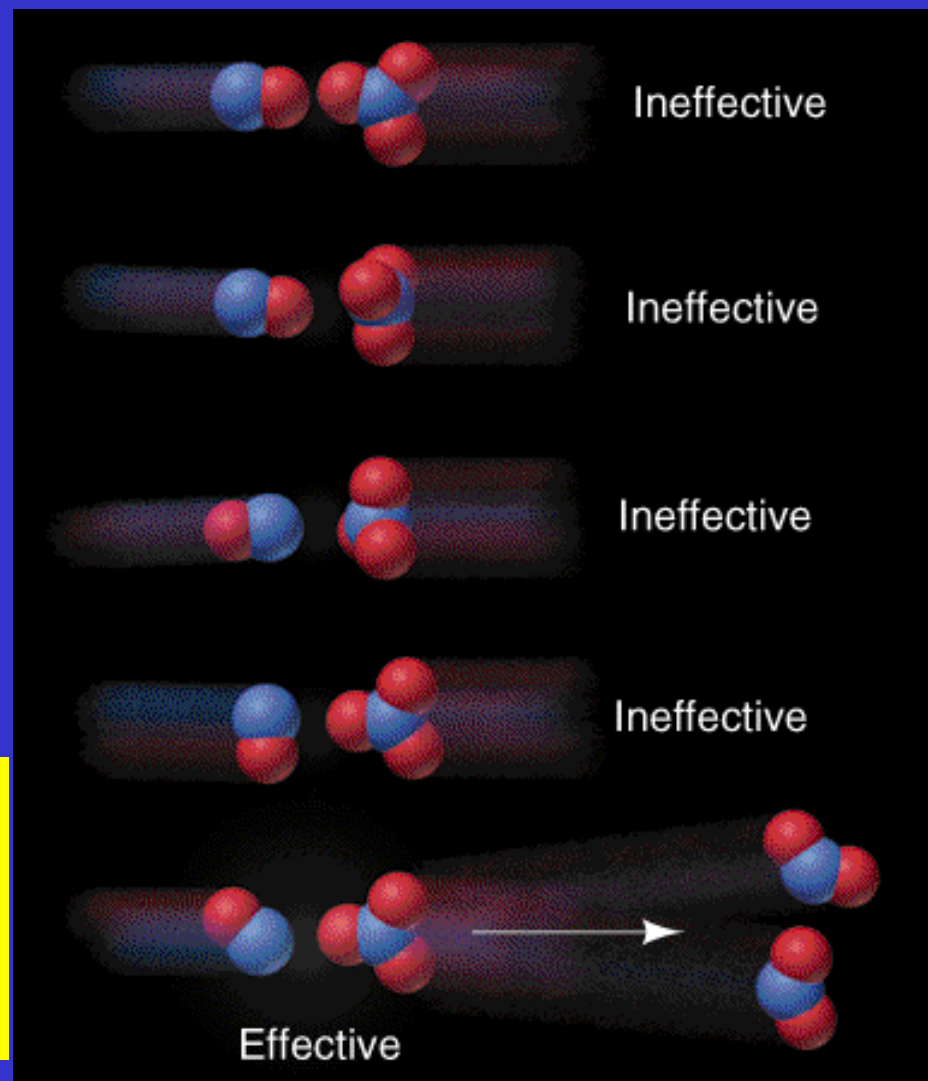
$$k = p f Z$$

p = zlomek srážek se správnou orientací, složitější molekuly vyžadují přesnou orientaci

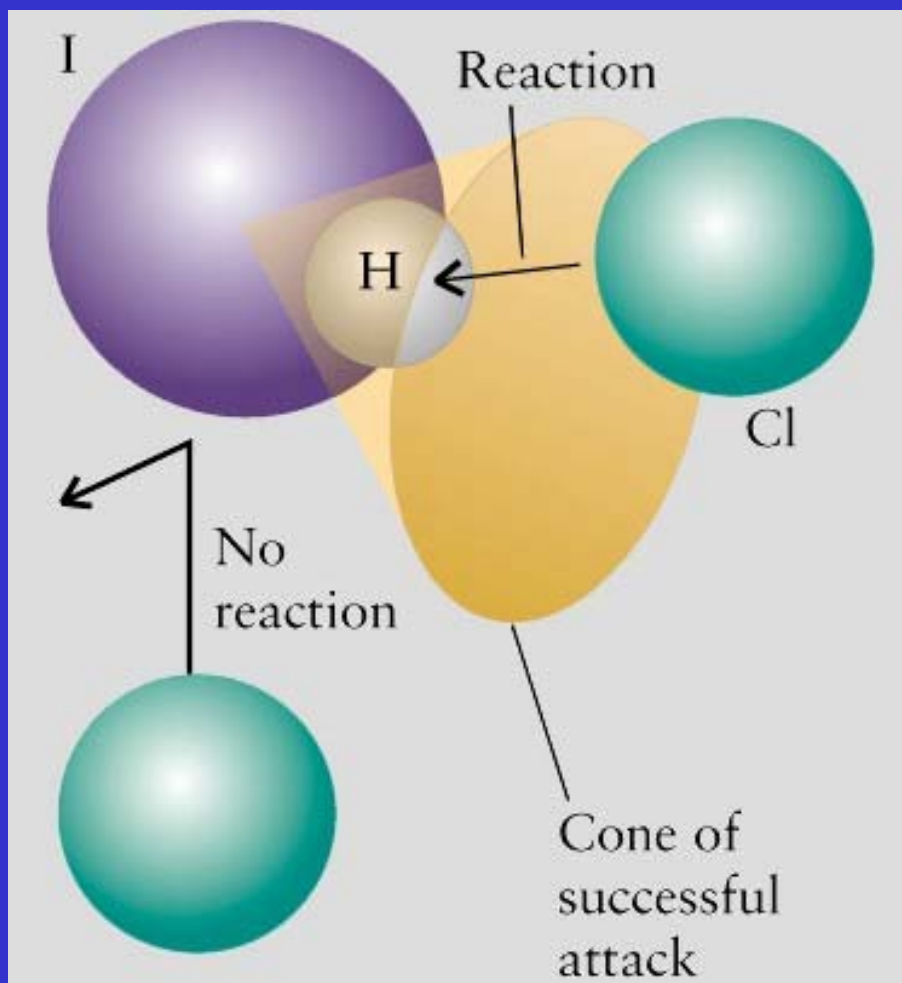
Z = četnost srážek

f = zlomek srážek s dostatečnou energií

$$f = \exp \frac{-E_a}{RT}$$



Srážková teorie



Srážka musí mít

- Dostatečnou energii
- Správnou orientaci, aby se mohly vytvořit nové vazby

Arrheniova rovnice

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



Svante Arrhenius
(1859-1927)

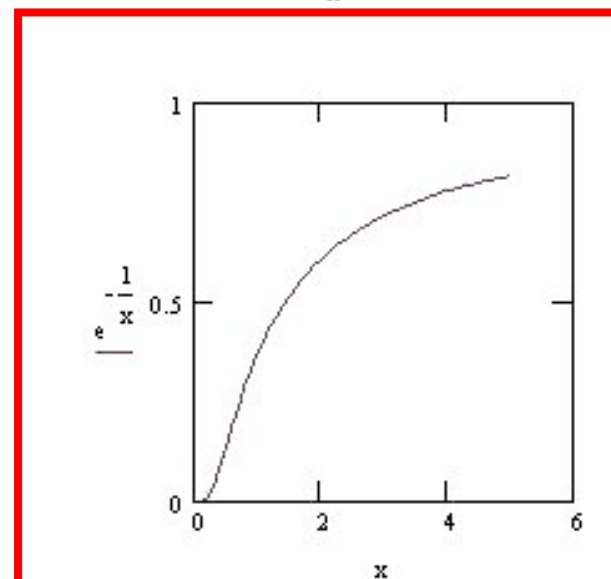
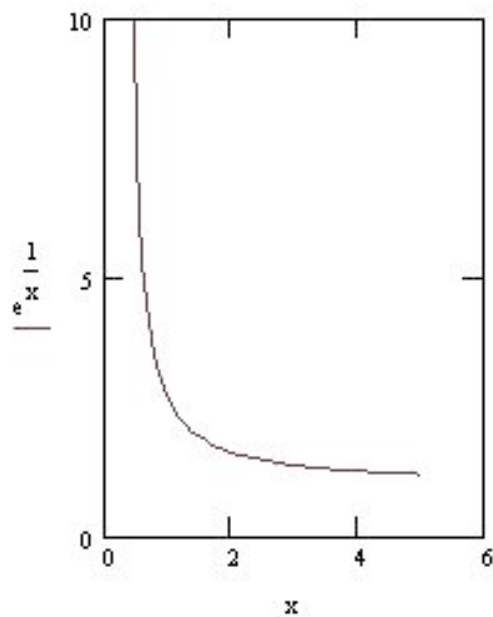
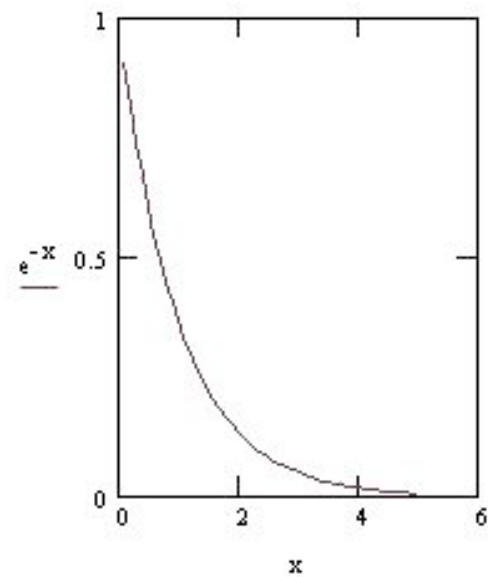
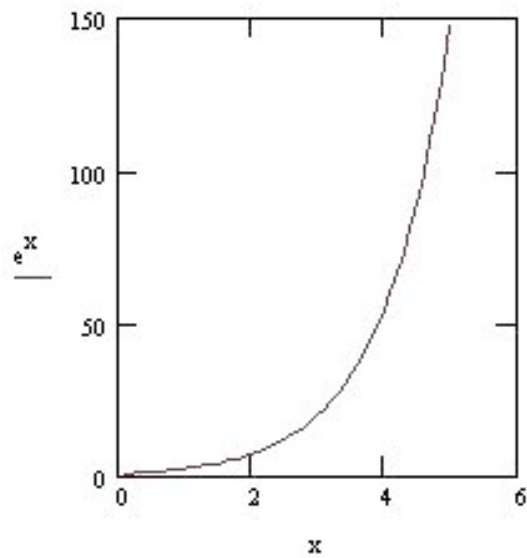
k = rychlostní konstanta

A = frekvenční faktor, frekvence kolizí a orientace molekul

E_a = aktivační energie

T = teplota

R = plynová konstanta



S rostoucí teplotou roste rychlost

Arrheniova rovnice

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

Linearizace

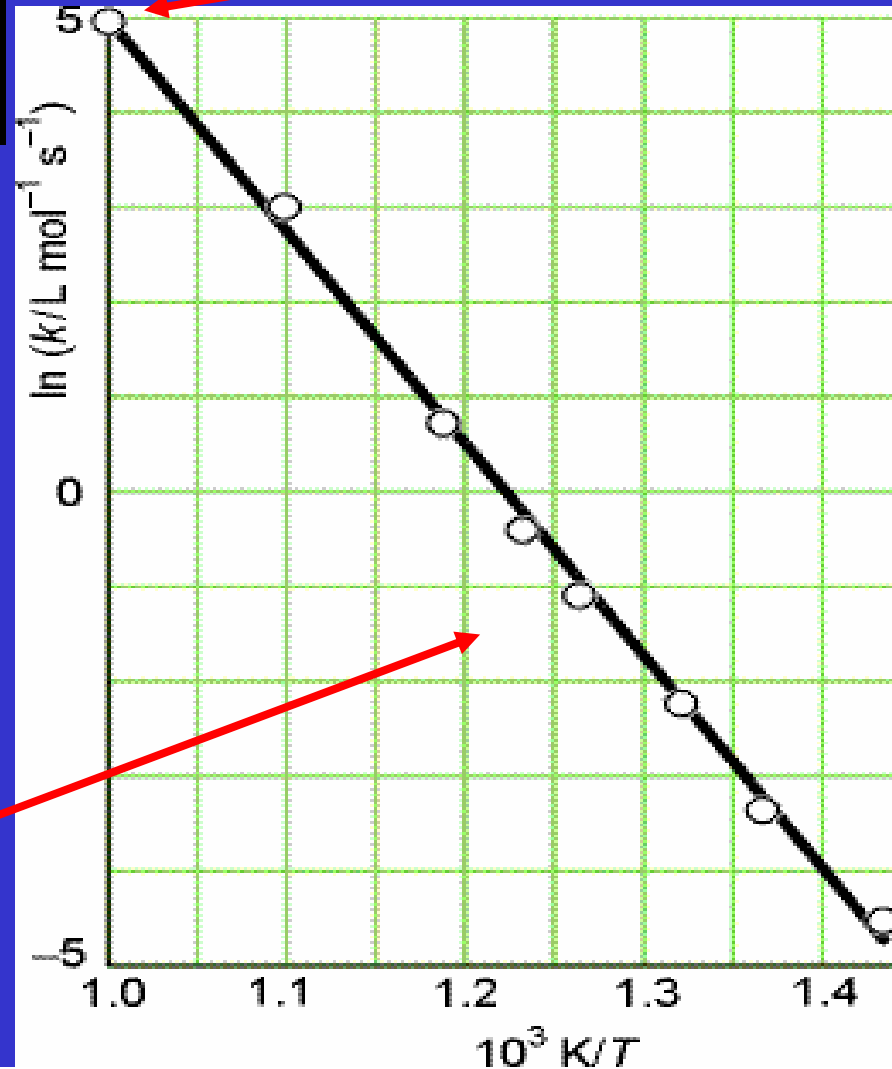
$$\ln k = -E_a/RT + \ln A$$

$$\ln k = (-E_a/R)(1/T) + \ln A$$

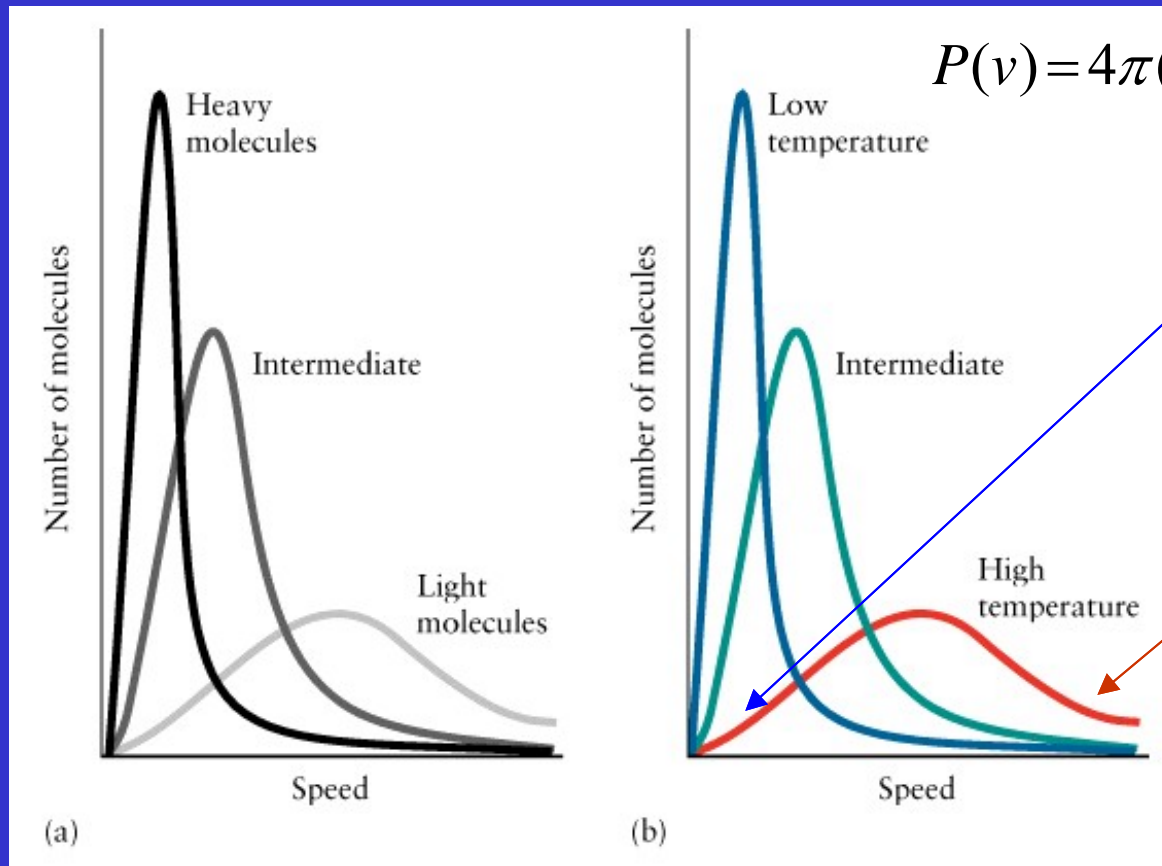
$$Y = aX + b$$

$$\text{Směrnice} = (-E_a/R)$$

Úsek na $y = \ln A$



Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí

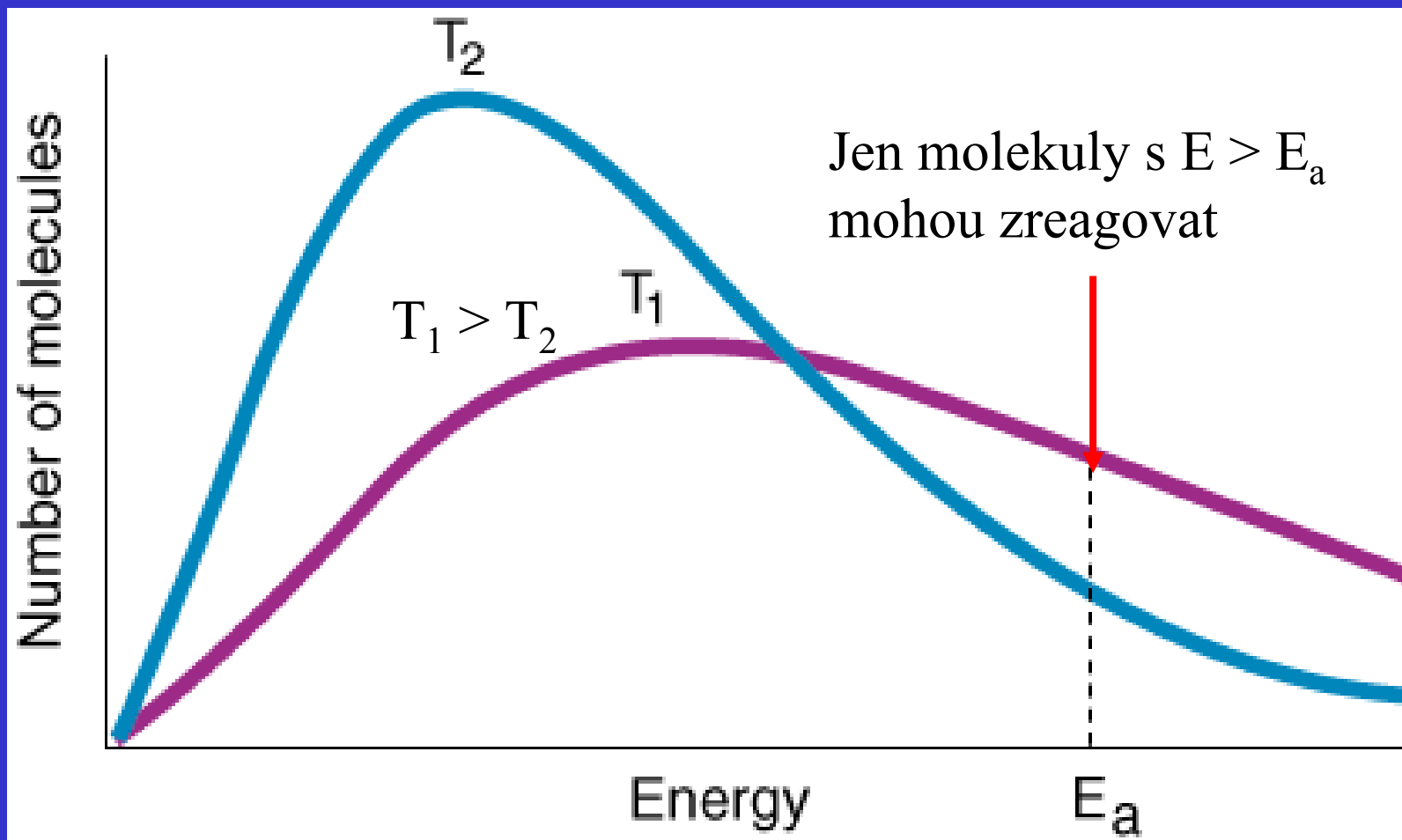


$$P(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2RT} \right)$$

Pomalé molekuly

Rychlé molekuly

Aktivační energie



Aktivační energie

Aktivační energie E_a

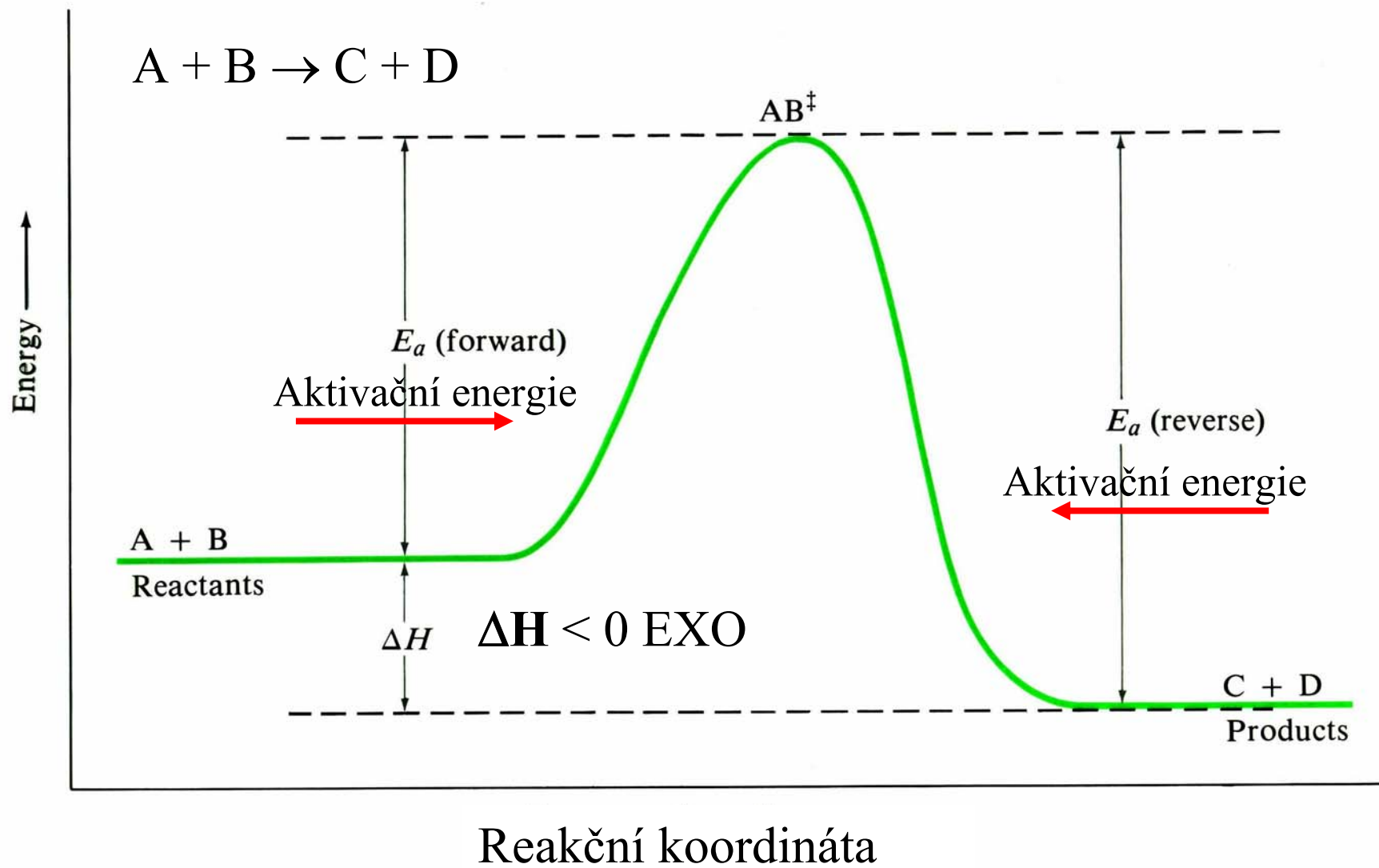
$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

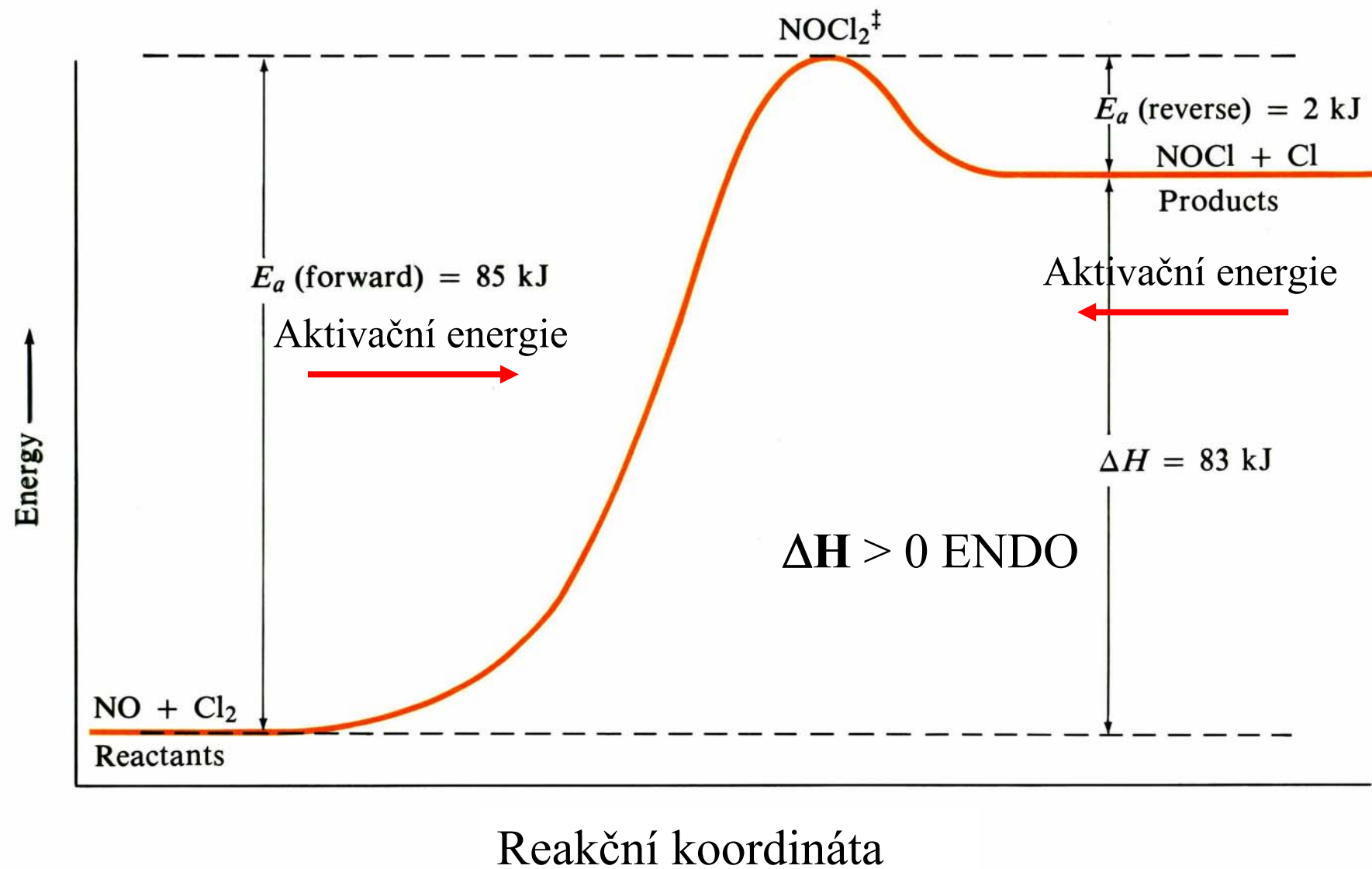
E_a je vždy kladná

Vyšší E_a znamená pomalejší reakci

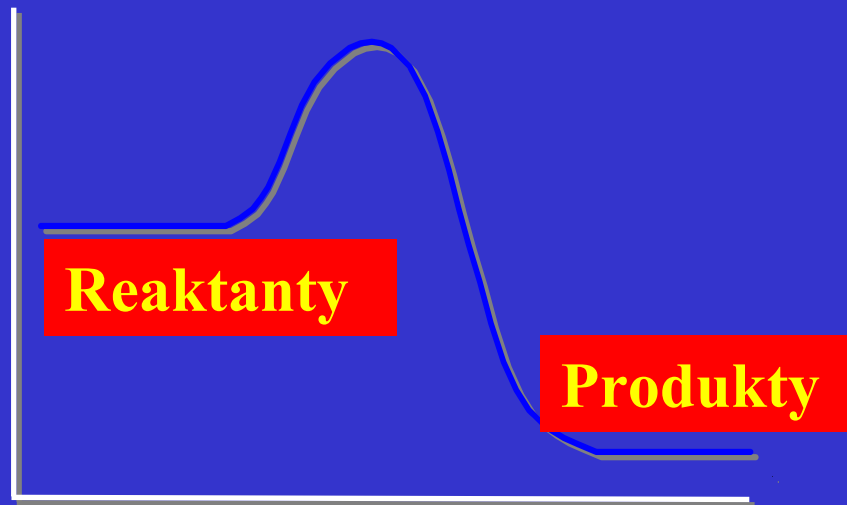
E_a nezávisí na T

Vyšší E_a má strmější směrnici = rychlost je citlivější na teplotu více než pro reakce s malou E_a

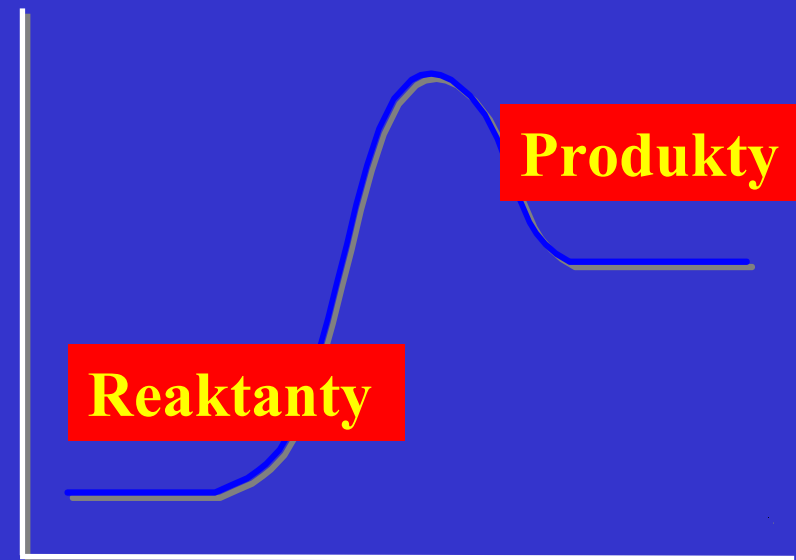




Reakční profily

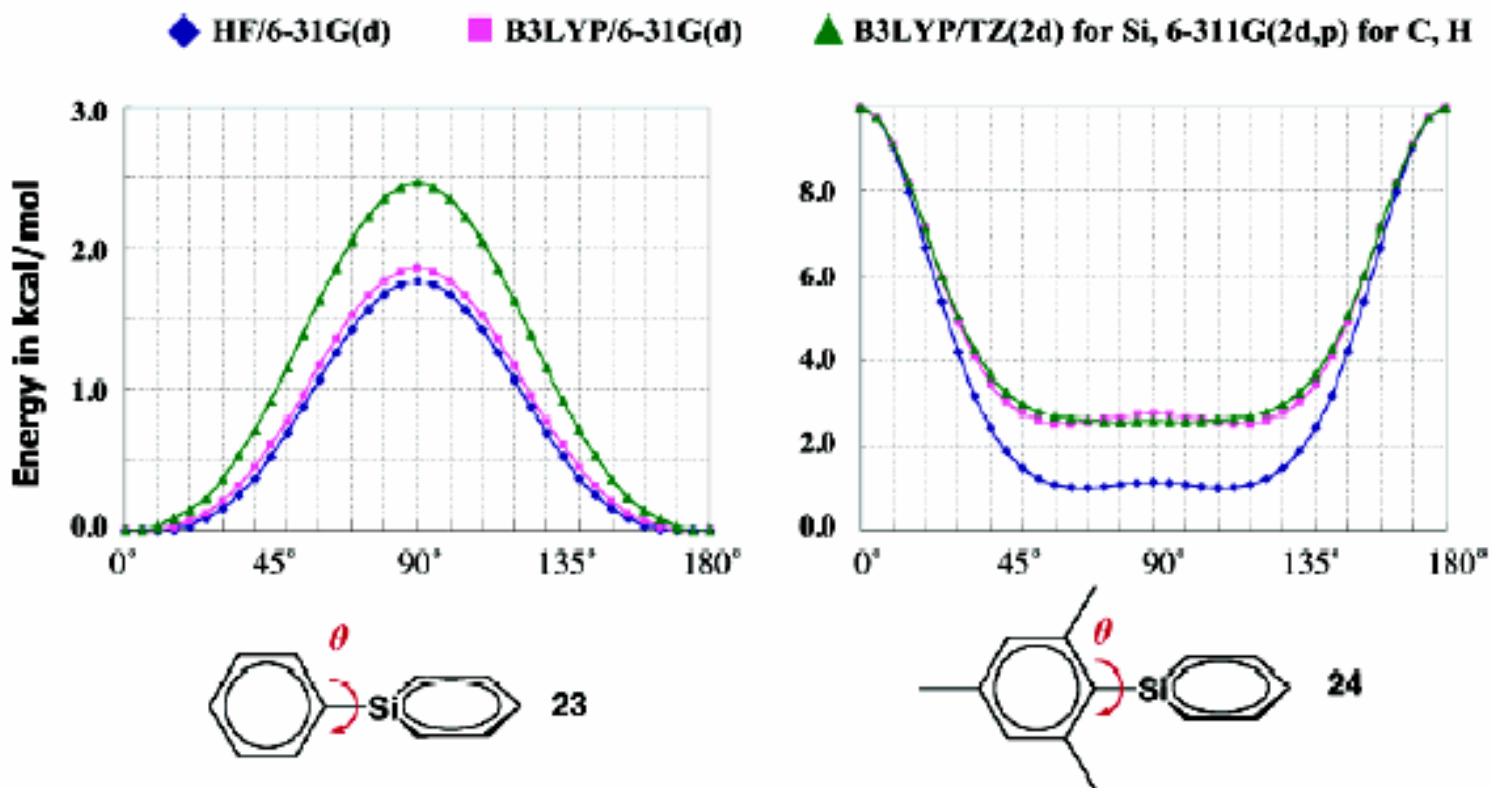


Exothermická reakce

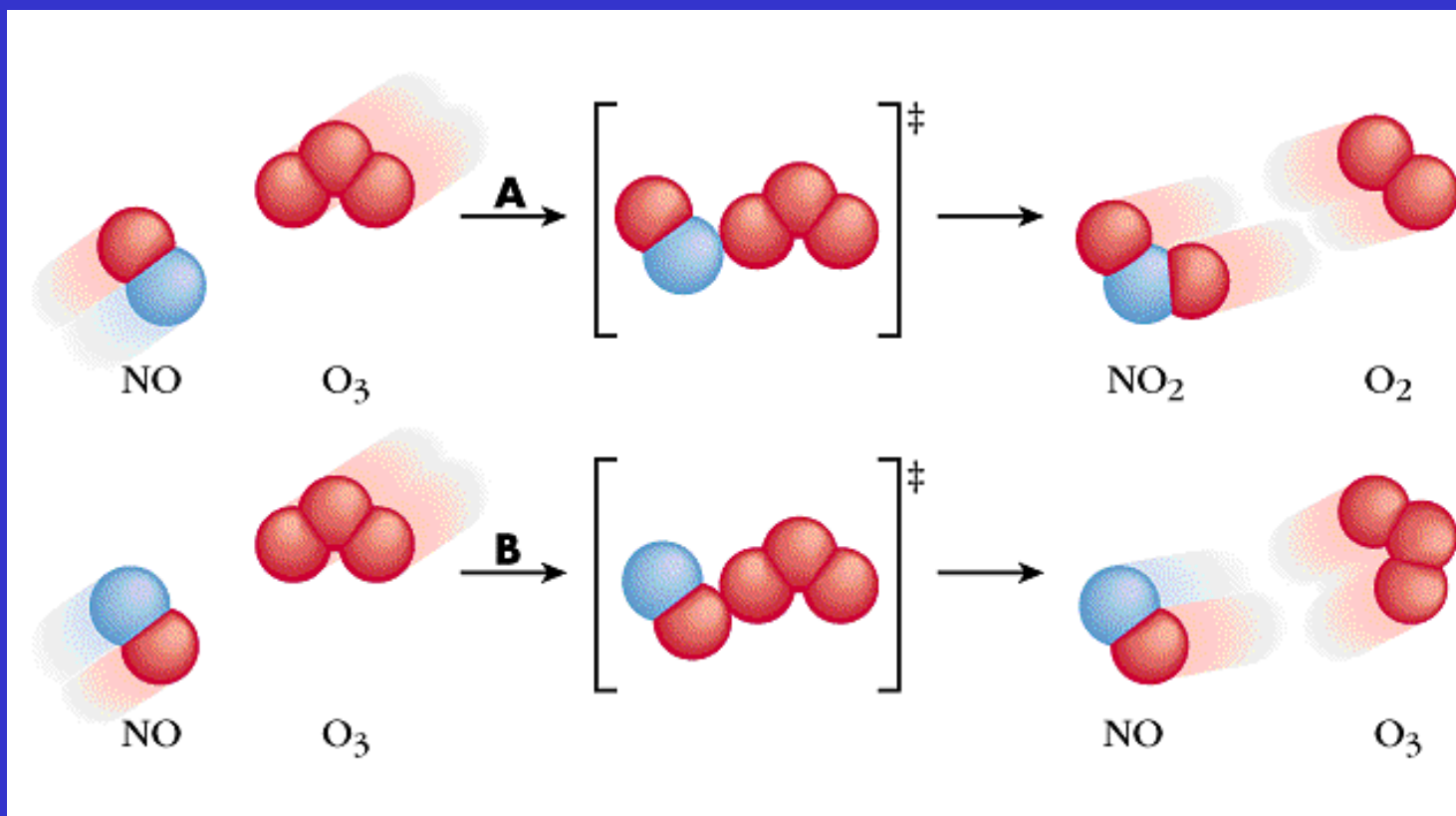


Endothermická reakce

Reakční profily



Teorie aktivovaného komplexu



Teorie aktivovaného komplexu



$$K^\ddagger = [\text{AK}]^\ddagger / [\text{NO}] [\text{O}_3] \quad \text{rovnovážná konstanta AK}$$

$$\text{Rychlost} = k_3 [\text{AK}]^\ddagger = k_3 K^\ddagger [\text{NO}] [\text{O}_3]$$

$$k_3 = t f = t k_B T / h$$

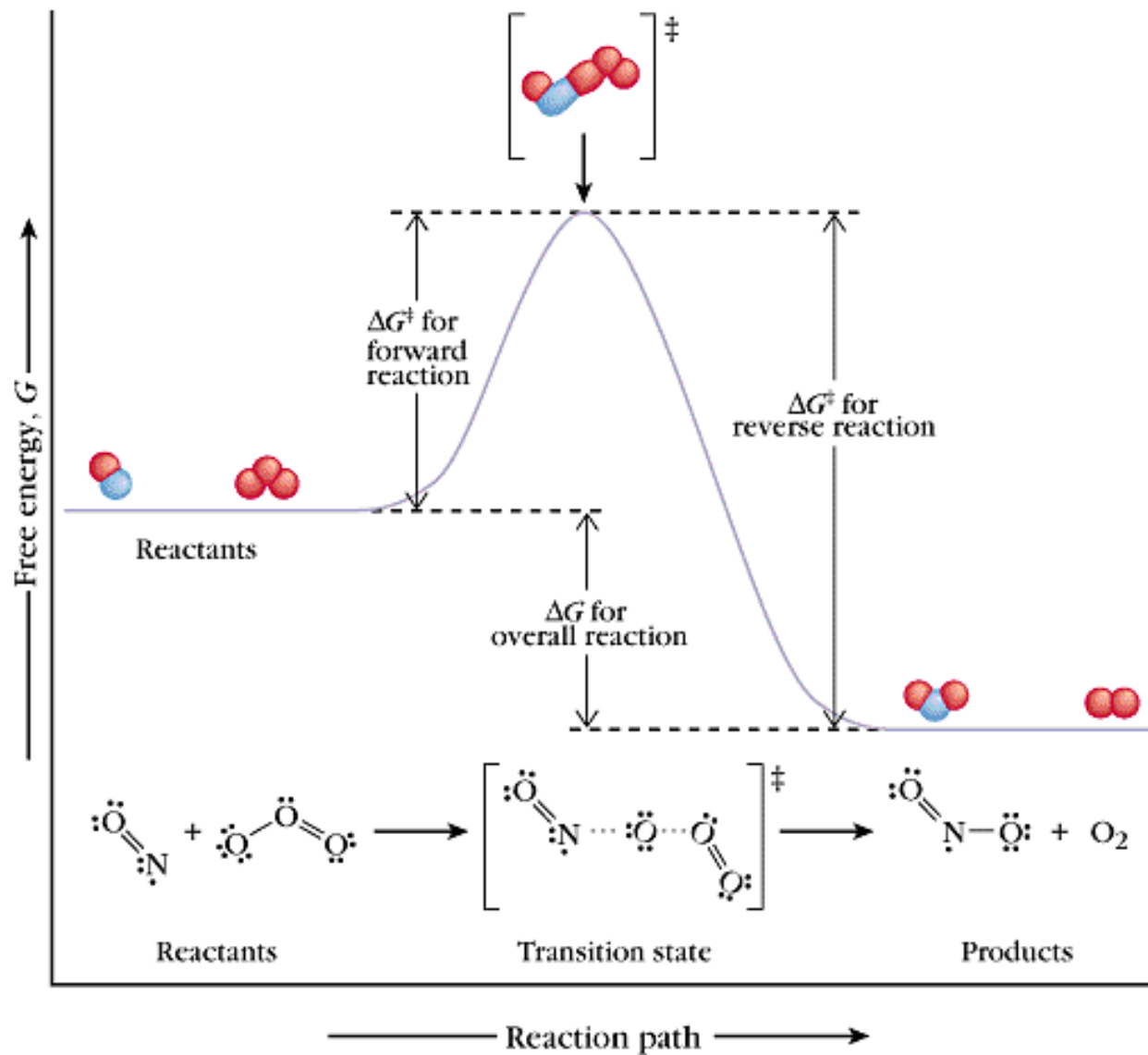
t = transmisní faktor

f = frekvence rozpadu AK

$$\text{Rychlost} = (t k_B T / h) K^\ddagger [\text{NO}] [\text{O}_3]$$

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$$



Reakční mechanismus

Elementární krok = jeden molekulový děj, který má za následek reakci

Reakční mechanismus = soubor elementárních kroků, které vedou k celkové chemické rovnici

Reakční meziprodukt = látka vytvářená v průběhu chemické reakce, která se neobjevuje v chemické rovnici

Molekularita = počet molekul na straně výchozích látek v elementárním kroku

Krok určující rychlost = nejpomalejší krok v reakčním mechanismu

Molekularita

Počet molekul, které se musí srazit aby proběhl elementární krok.

- Unimolekulární
- Bimolekulární
- Termolekulární (velmi vzácně)



$$\text{rychlost} = k [\text{O}_3]$$



$$\text{rychlost} = k [\text{NO}_2]^2$$



$$\text{rychlost} = k [\text{Br}]^2[\text{Ar}]$$

Reakční mechanismus



Reakční mechanismus:

1. $2 \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2$ (pomalý)
2. $\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$ (rychlý)
3. $\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ (rychlý)

N_2O_2 a N_2O jsou reakční *meziprodukty*

Rychlostní rovnice = Rychlost = $k[\text{NO}]^2$

Rychlostní rovnice vyplývá z nejpomalejšího kroku mechanismu

Součet elementárních rovnic dává celkovou rovnici

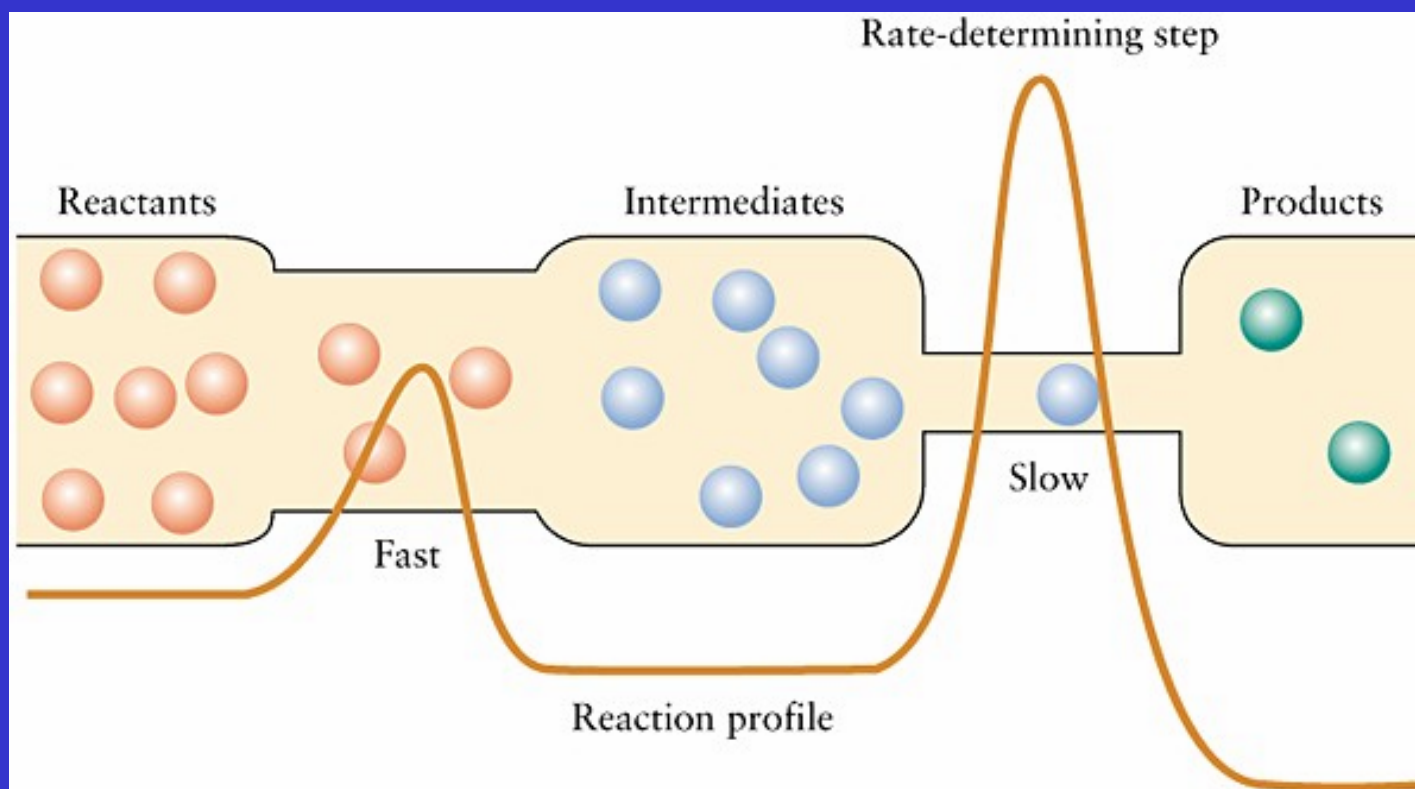
Reakční mechanismus CH₄ a Cl₂



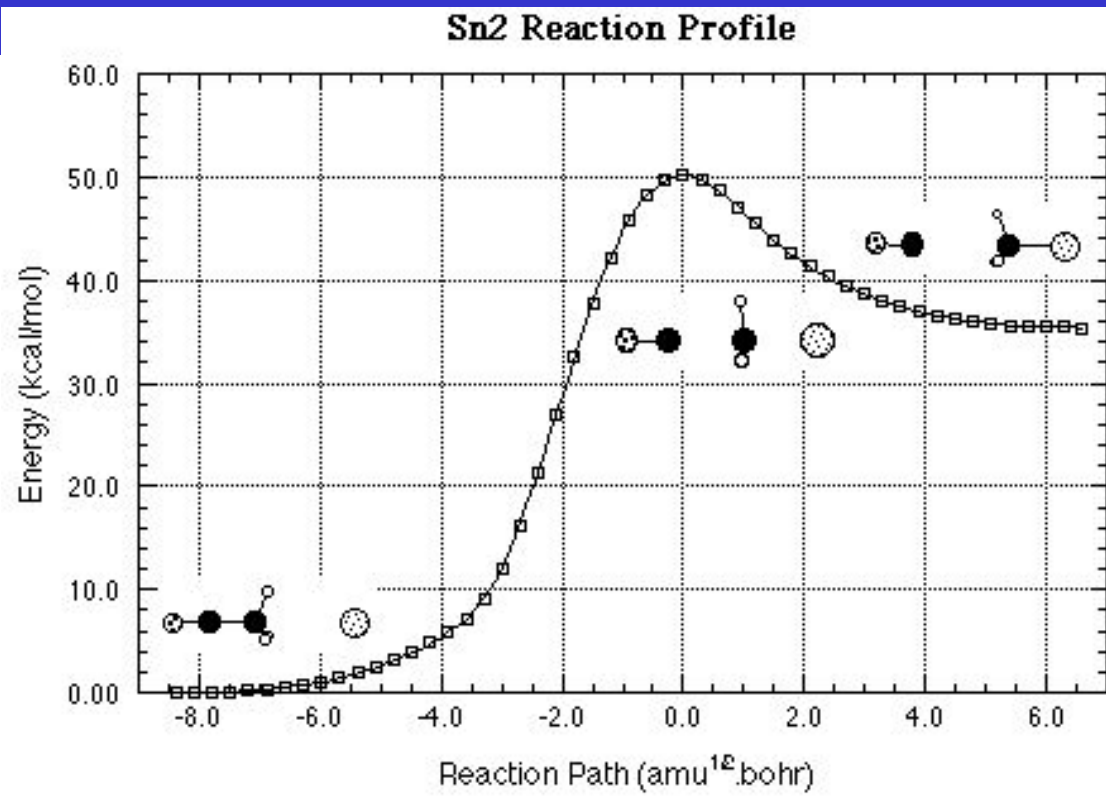
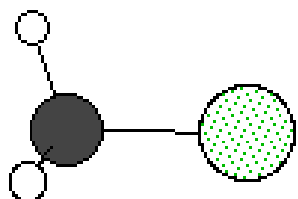
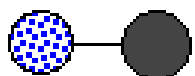
atd.....

Krok určující rychlost reakce

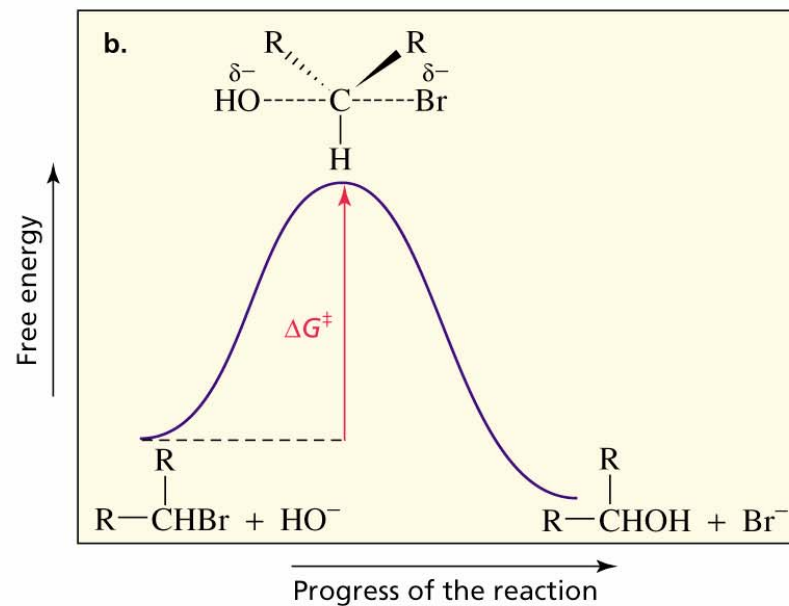
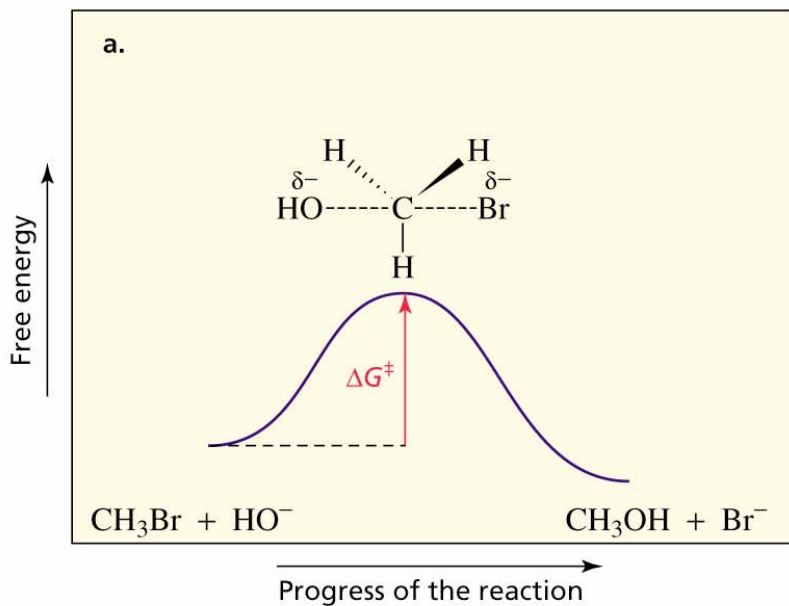
Krok určující rychlost reakce = nejpomalejší krok mechanismu



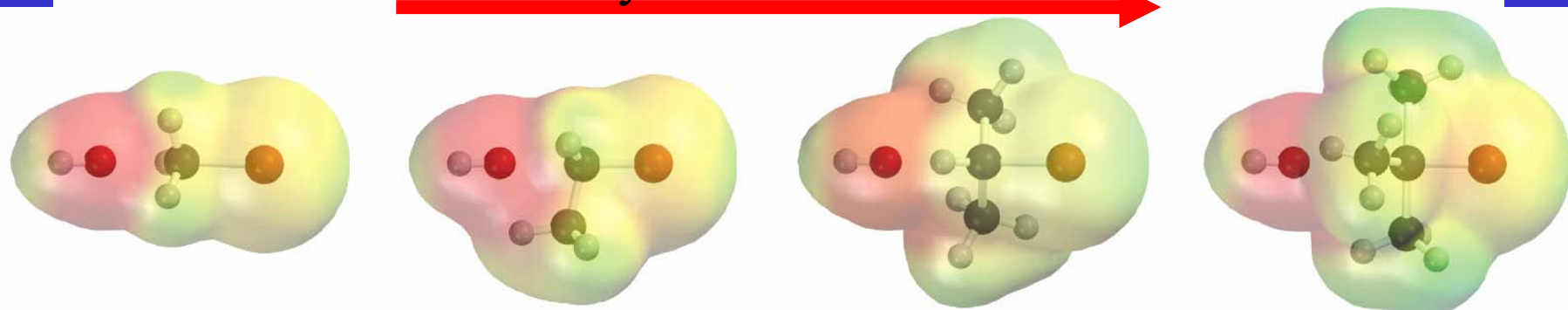
Reakční mechanismus S_N2



Reakční mechanismus S_N2



Rychlost reakce klesá



Katalyzátor

Látka, která se účastní reakce, ale není spotřebována ani tvořena.

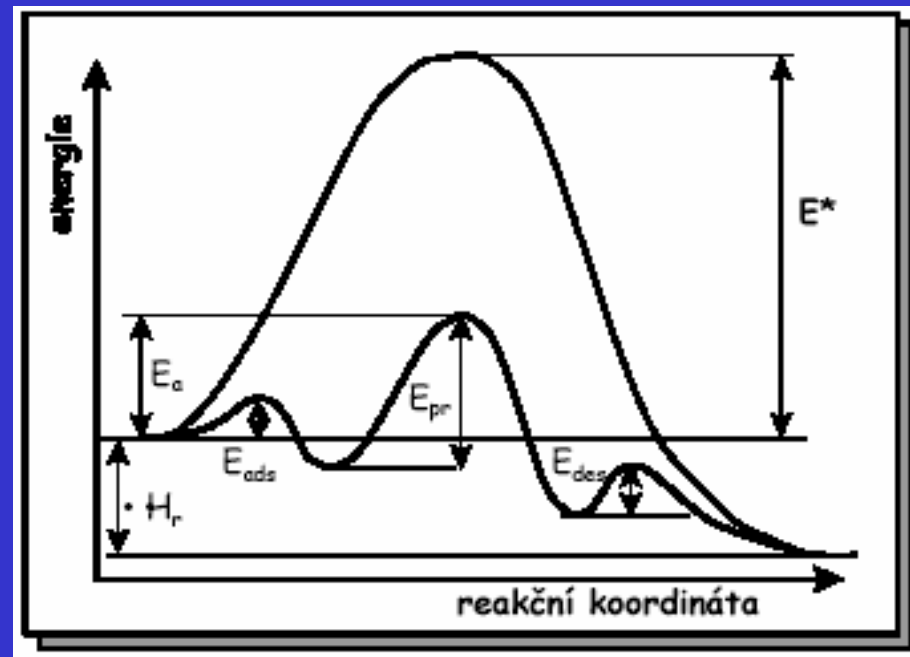
Ovlivňuje reakční rychlost snížením aktivační energie.

Nemění ΔG_r ani K

Homogenní

Heterogenní

Enzymatická



Homogenní katalýza

Rozklad CFC v atmosféře UV zářením:



Cl katalyzuje rozklad ozonu v těchto krocích



Celková reakce



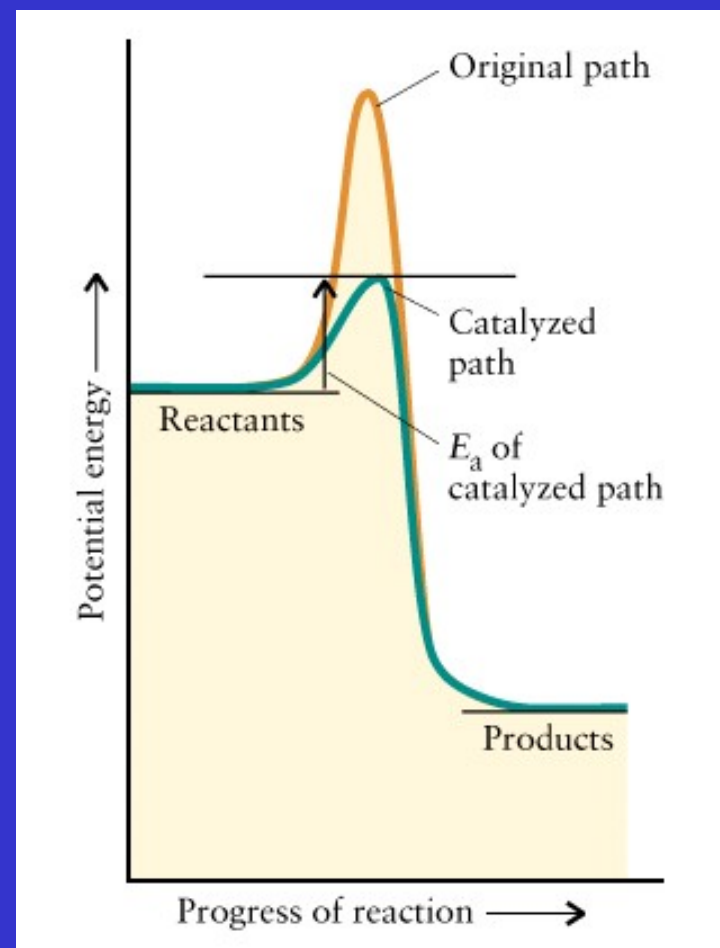
Katalýza



$$\Delta G_r^0 = -234 \text{ kJ mol}^{-1}$$

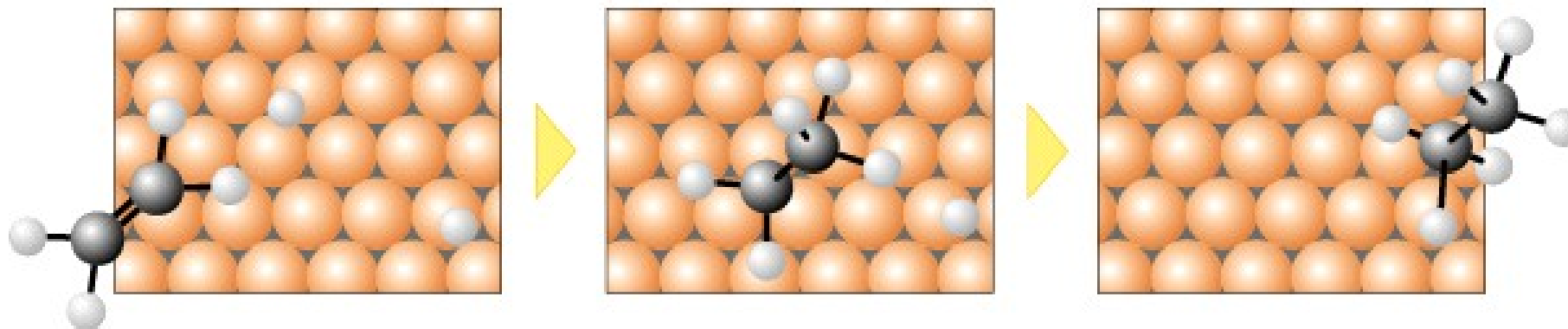
$$K = 1.15 \cdot 10^{41}$$

$$\Delta H_r^0 = -196 \text{ kJ mol}^{-1}$$



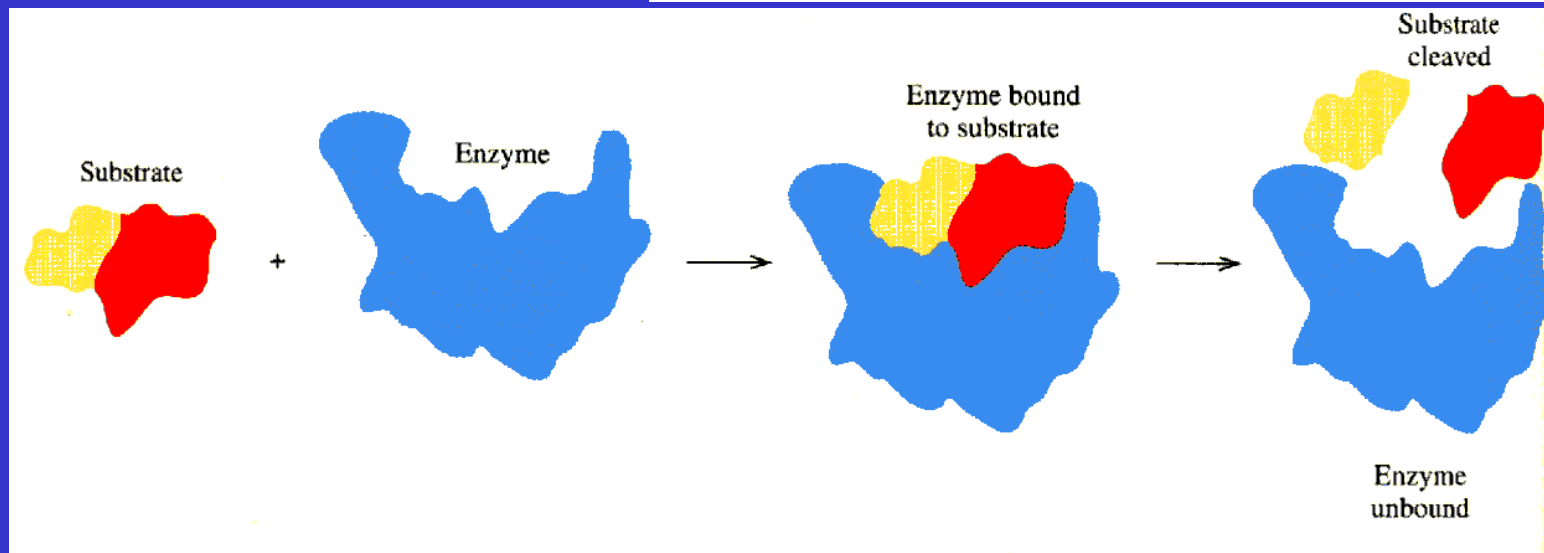
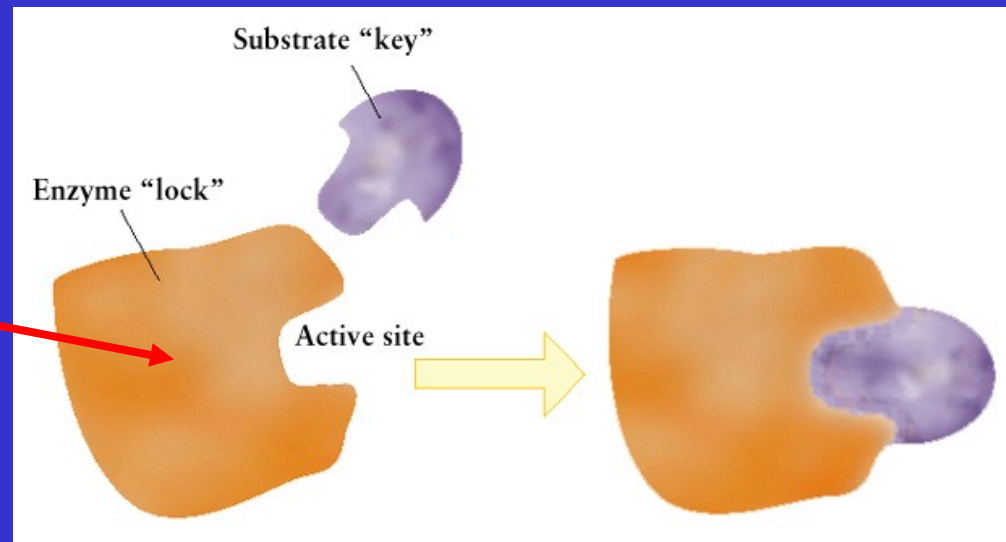
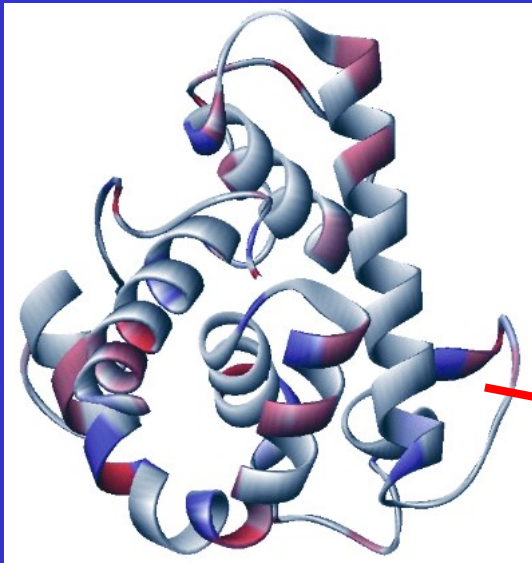
Katalýza na povrchu kovů – hydrogenace ethylenu

Pt



Heterogenní katalyzátor !

Katalýza enzymatická



Řetězové reakce

série opakujících se elementárních reakcí

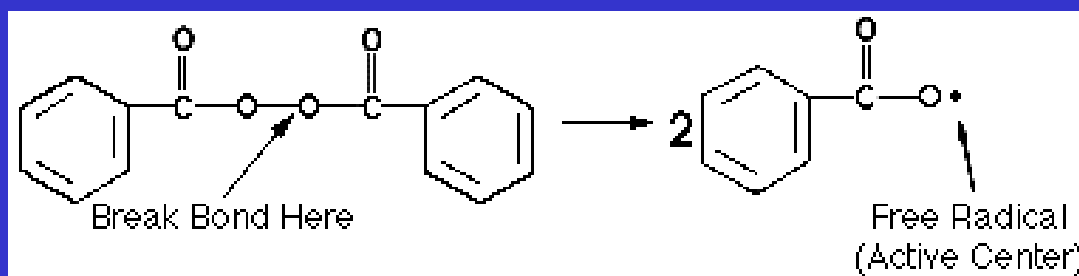


Reakční mechanismus

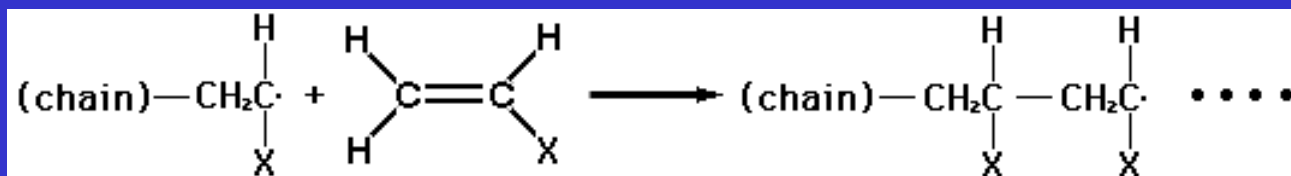


Radikálová Polymerace

Benzoyl Peroxid

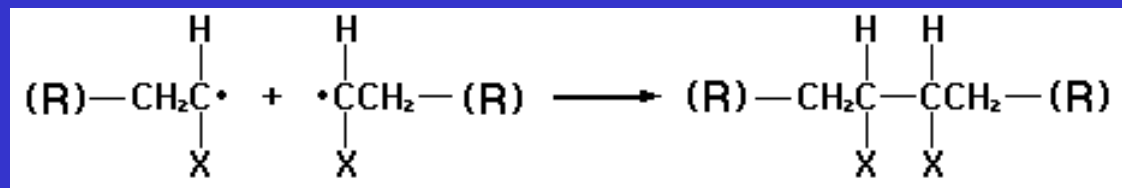


(iniciace)



(propagace)

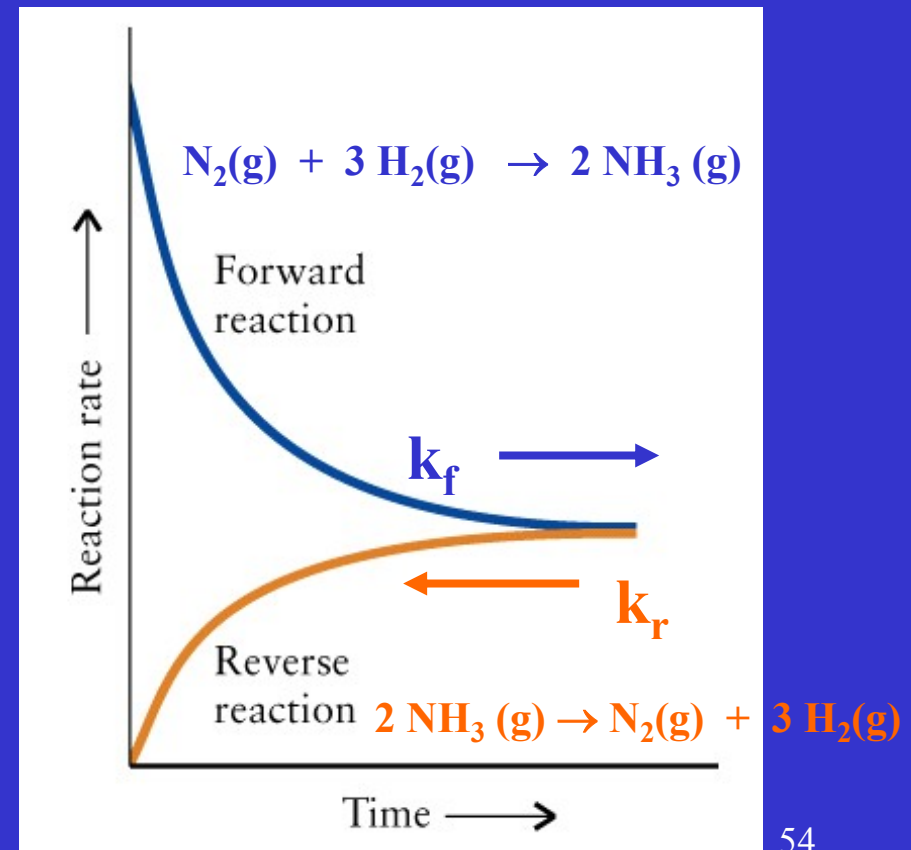
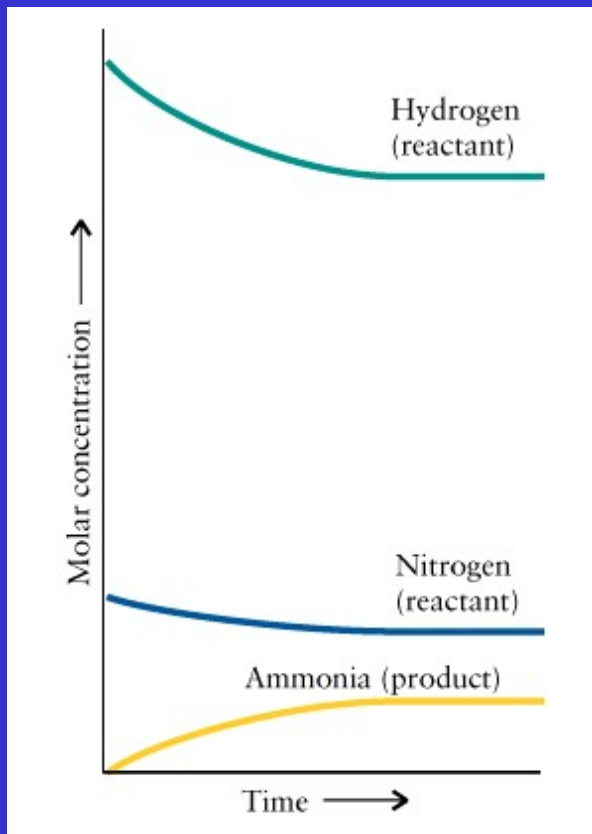
Polyethylen



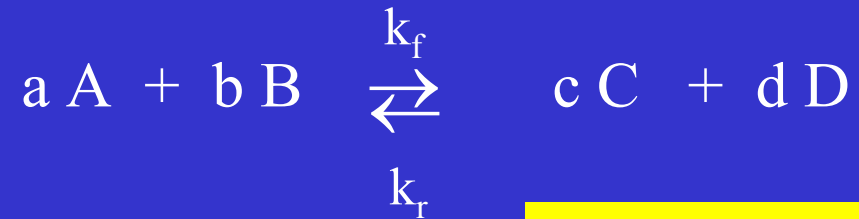
(terminace)

Chemická rovnováha

Startuj s 3/1 N_2 a H_2



Chemická rovnováha



V rovnováze $Q = K$

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

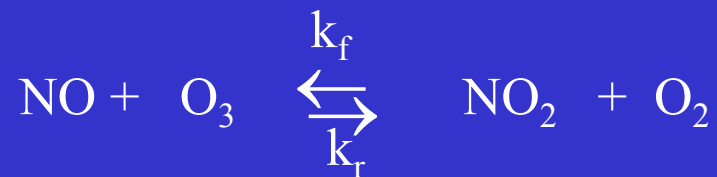
$$K_c = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$$

K_c = Rovnovážná konstanta

$$K_c = k_f / k_r$$

Kinetika a chemická rovnováha

Rovnováha je dosažena, když rychlost reakce doprava se vyrovná rychlosti reakce doleva.



Tento mechanismus má jen jeden krok

$$\text{Rychlost doprava} = k_f [\text{NO}][\text{O}_3]$$

$$\text{Rychlost doleva} = k_r [\text{NO}_2][\text{O}_2]$$

Rovnováha

$$k_f [\text{NO}][\text{O}_3] = k_r [\text{NO}_2][\text{O}_2]$$

$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{[\text{NO}_2][\text{O}_2]}{[\text{NO}][\text{O}_3]} = K_c$$

Vícenásobné rovnováhy



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.8 \cdot 10^{-11}$$



$$K_3 = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_1 \cdot K_2$$

$$K_3 = K_1 \cdot K_2 = [4.2 \cdot 10^{-7}][4.8 \cdot 10^{-11}] = 2 \cdot 10^{-17}$$

Směs 0.5 molu H_2 a 0.5 molu I_2 v 1.00 l nádobě při 430 °C. Vypočítejte koncentrace H_2 , I_2 a HI v rovnováze. $K_c = 54.3$



	H_2	I_2	HI
Počáteční	0.5	0.5	0
Změna	-x	-x	+2x
V rovnováze	(0.5 - x)	(0.5 - x)	+2x
	0.107	0.107	0.786

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

$$K_c = \frac{[2x]^2}{[0.5 - x][0.5 - x]} = 54.3$$

$$\frac{2x}{(0.5 - x)} = 7.37 \quad x = 0.393$$

Le Chatelierův princip

Když zapůsobíme na systém v rovnováze vnějším impulzem (p , T , c), systém se bude snažit ustavit do takových podmínek, aby eliminoval vnější vliv.

Parametry

1. Koncentrace
2. Tlak
3. Objem
4. Teplota

Le Chatelierův princip

1. Koncentrační efekt



1. Přídavek Fe^{3+}

Posun doleva

2. Zdvojnásobení koncentrace všech látek

$$K_c = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^{-}]}{[\text{FeSCN}^{2+}]}$$

$$Q_c = \frac{[2x][2y]}{[2z]} = 2 \frac{[x][y]}{[z]} = 2 K_c$$

$Q_c > K_c$
Posun doleva

2. Efekt tlaku

Le Chatelierův princip



$$K_p = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}$$

Zvýšení tlaku NO_2

Posun doleva

Zdvojnásobení tlaku všech látek

$$Q_p = \frac{1}{2} K_p$$

$$Q_c < K_c$$

Posun doprava

Přídavek 1 atm $\text{N}_2(\text{g})$

Parciální tlaky se nemění

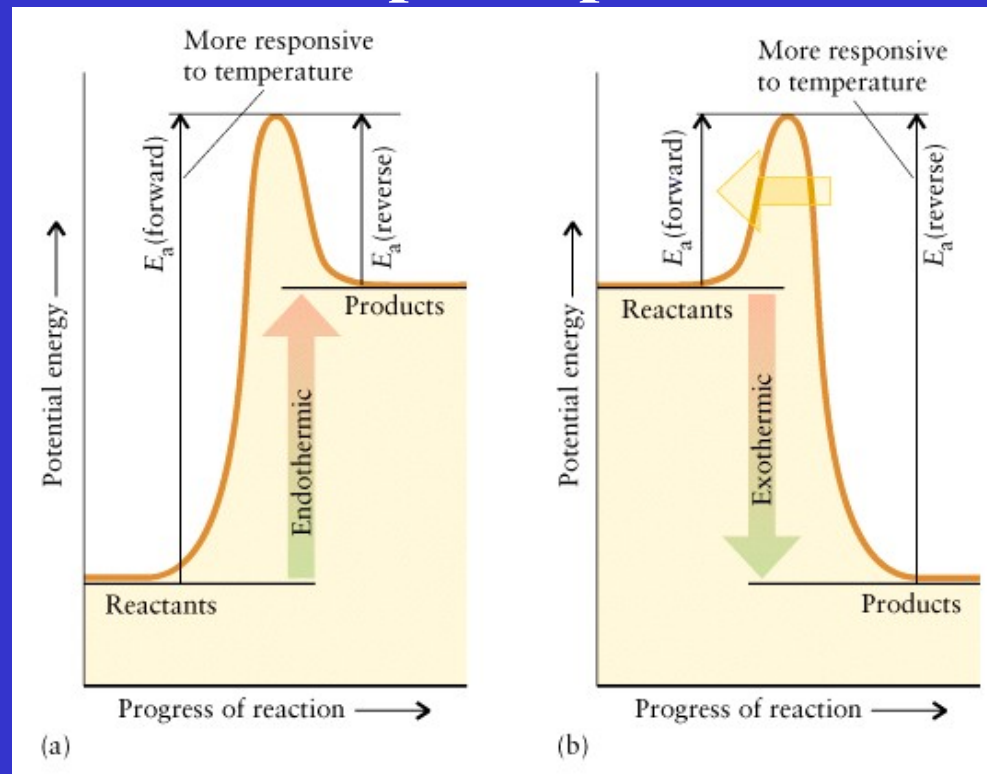
Beze změny

3. Efekt objemu – $pV = \text{konst}$, menší objem = větší tlak

Le Chatelierův princip

4. Efekt teploty

Endothermická reakce –
K růstu s rostoucí T



Exothermická reakce –
Klesá s rostoucí T