

# 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:

hydrolyza sacharozy

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:

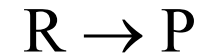
$MeCOOEt + OH^-$

$-dc/dt = k c^n$   $n =$  řád reakce,  $k =$  rychlostní konstanta

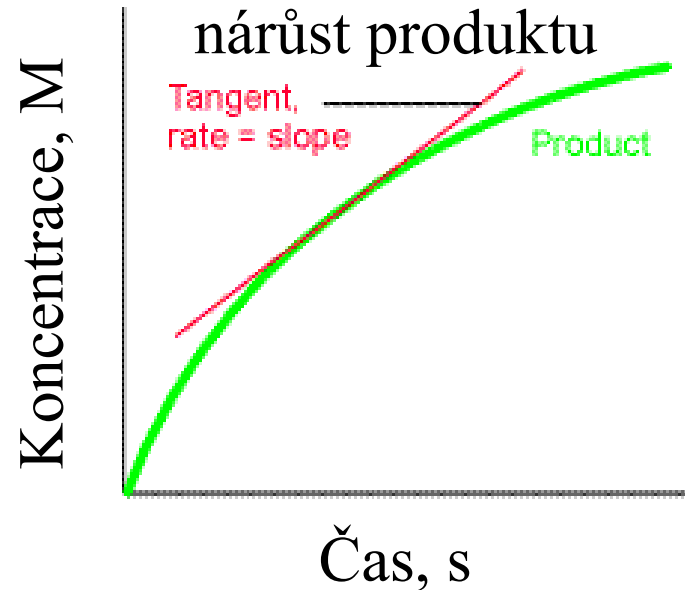
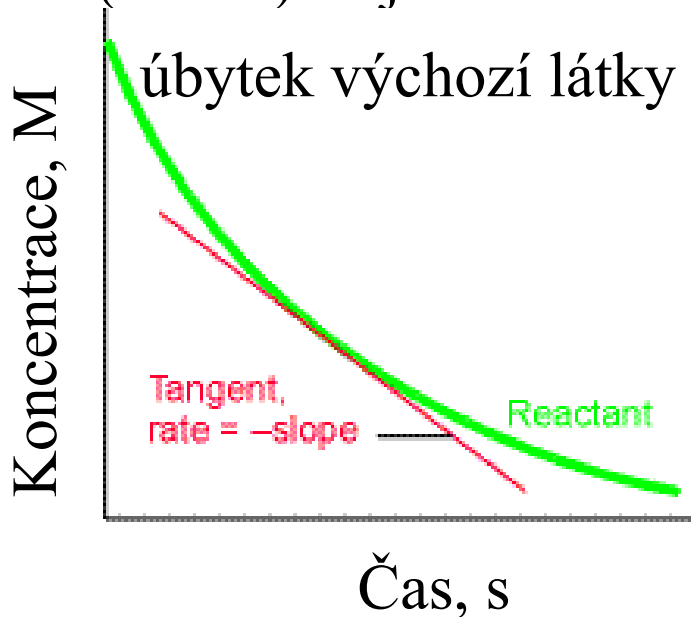
empiricky odvodil  $k = A \exp(-E /RT)$

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  $-d[R]/dt$

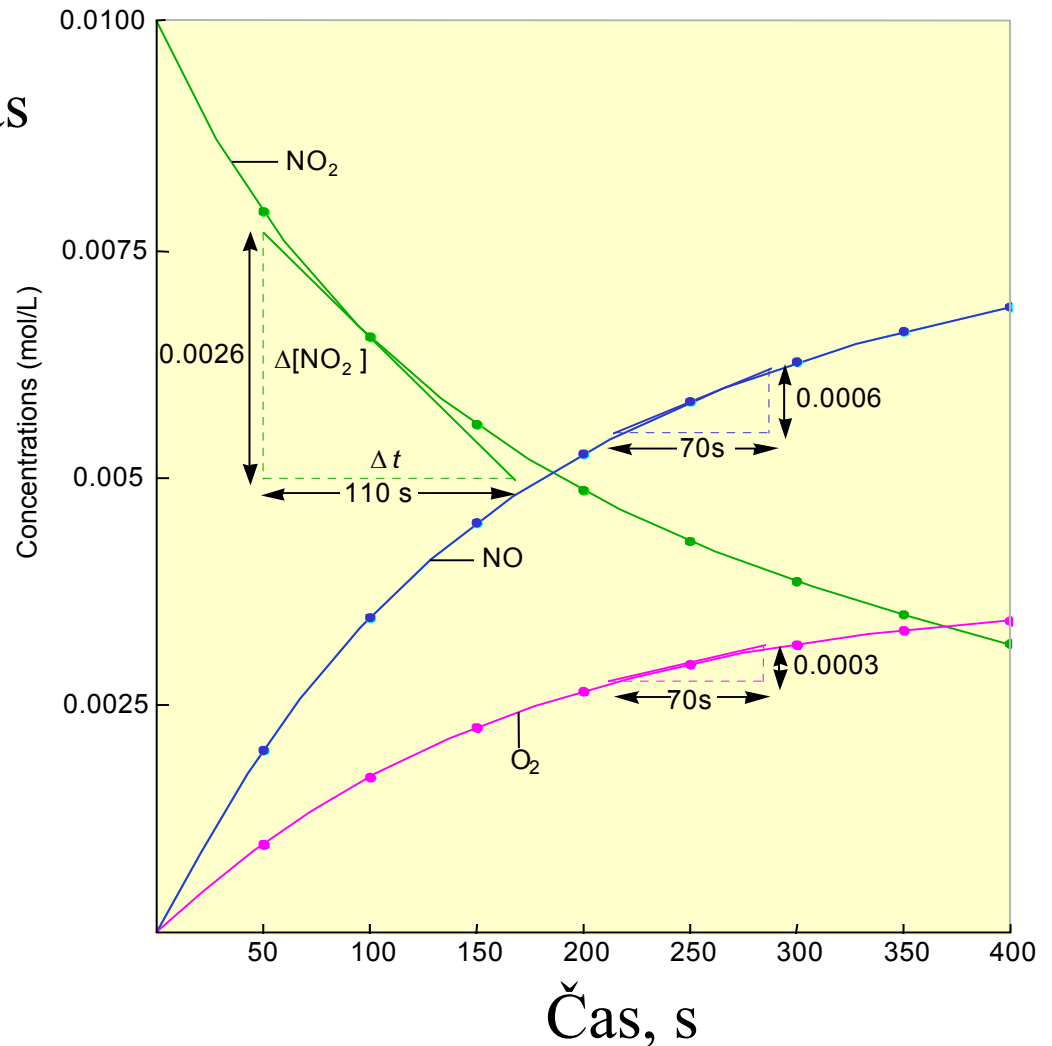
Okamžitá rychlost tvorby produktu  $d[P]/dt$

Reakční rychlost s časem klesá, pokles koncentrace reaktantů

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

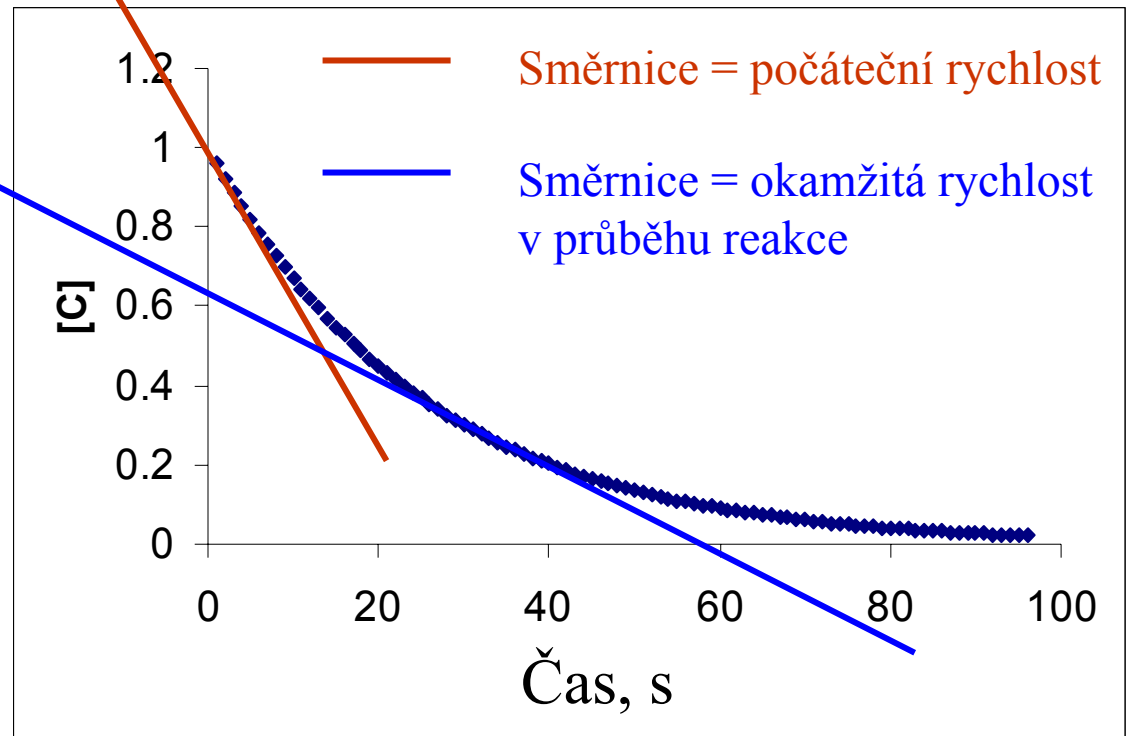
Průměrná rychlost  
Změna koncentrace za čas

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



# Počáteční rychlost

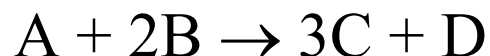
Rychlost reakce v čase  $t = 0$



Jednotky reakční rychlosti vždy

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

# Reakční rychlost

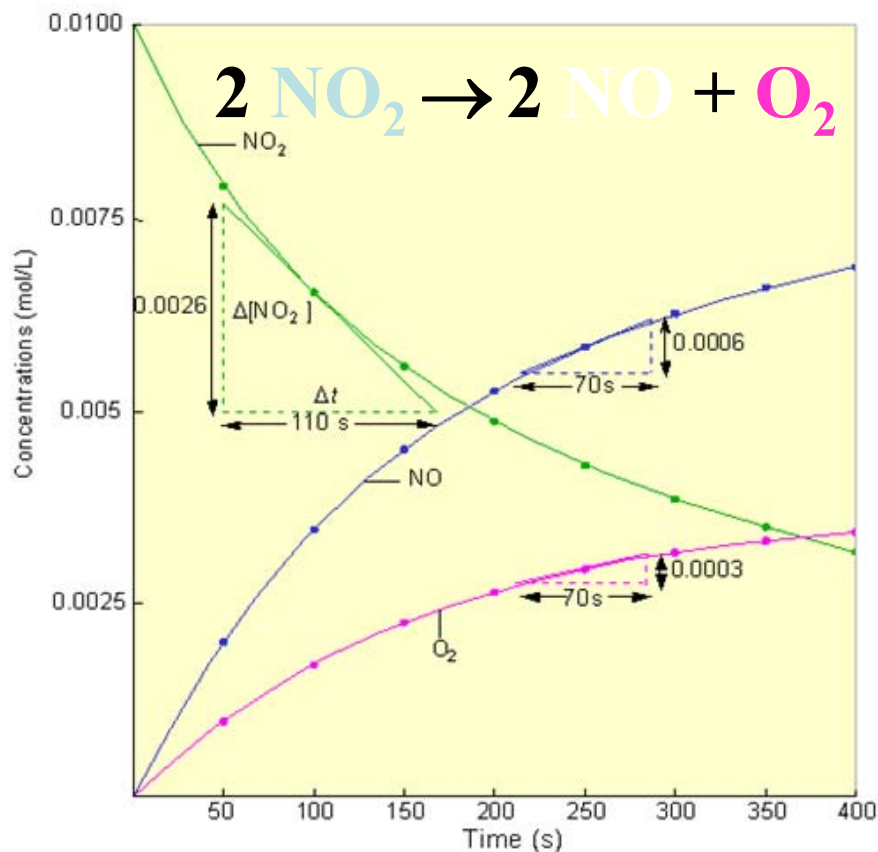


$$\text{Rychlost} = \frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt}$$

Stechiometrické koeficienty pro porovnání

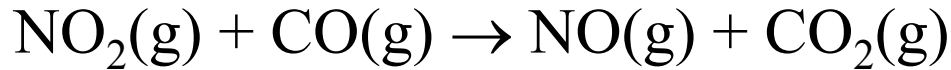
- Úbytku různých reaktantů
- Vzniku různých produktů

# Reakční rychlost



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

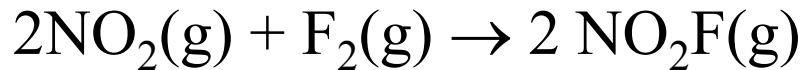
# Reakční rychlost



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



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



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



# 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



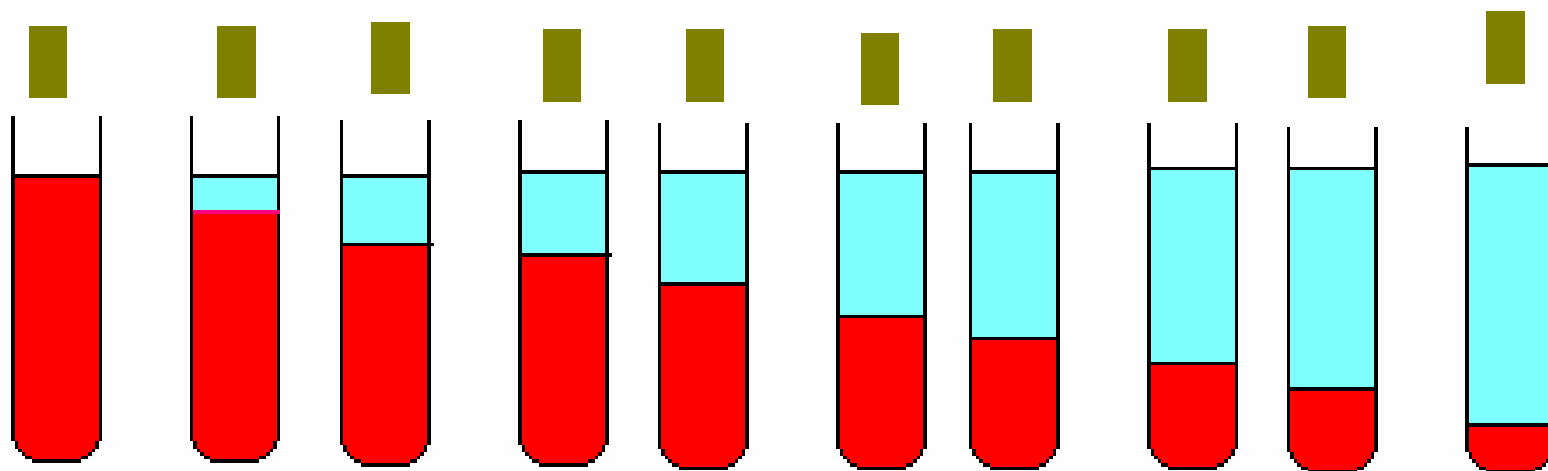
Kyselina



Voda

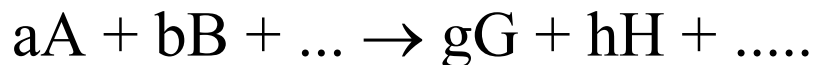


Mg páska



1777 Wenzel

# Kinetická (rychlostní) rovnice



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

$$r = k [X]^n$$

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

$$r = k [X]^n$$

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

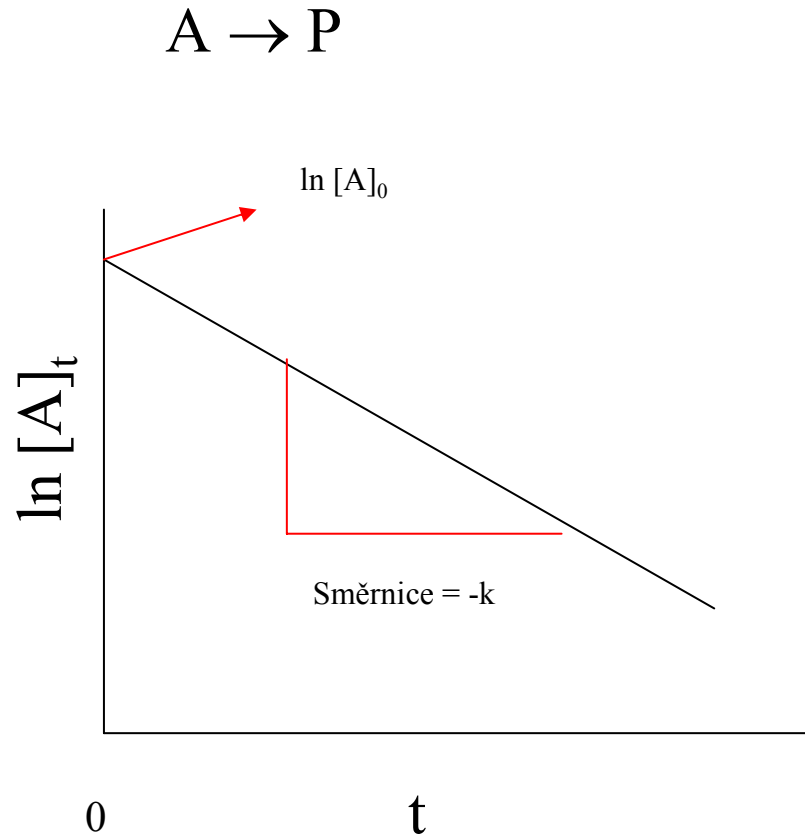
$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 = k[A]$$

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

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

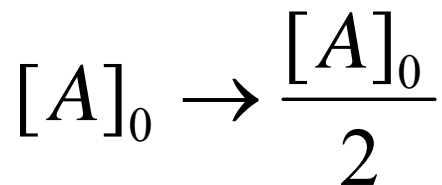
$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

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

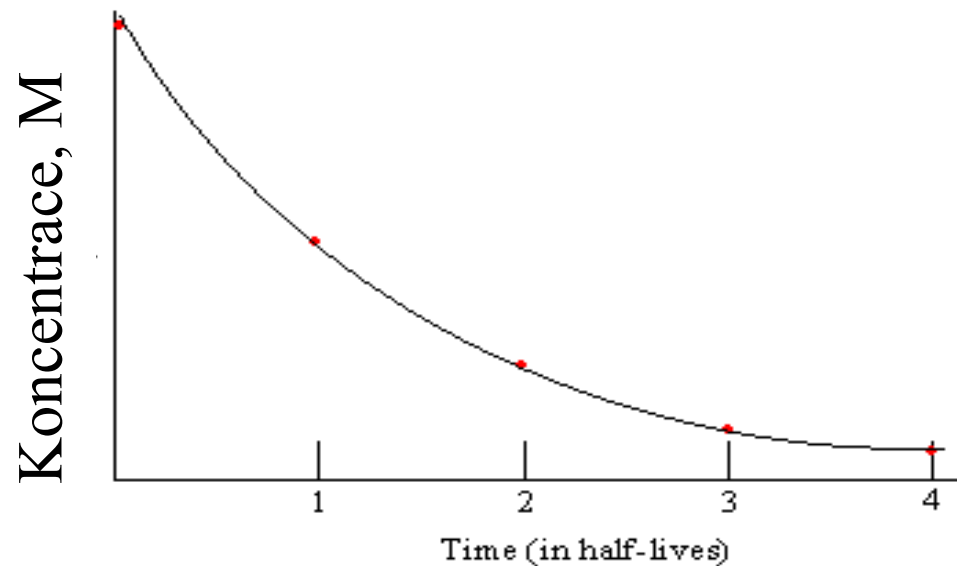
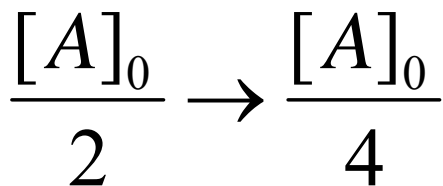


Reakce prvního řádu  
Přímka ln[A] versus t

# Poločas reakce $t_{1/2}$



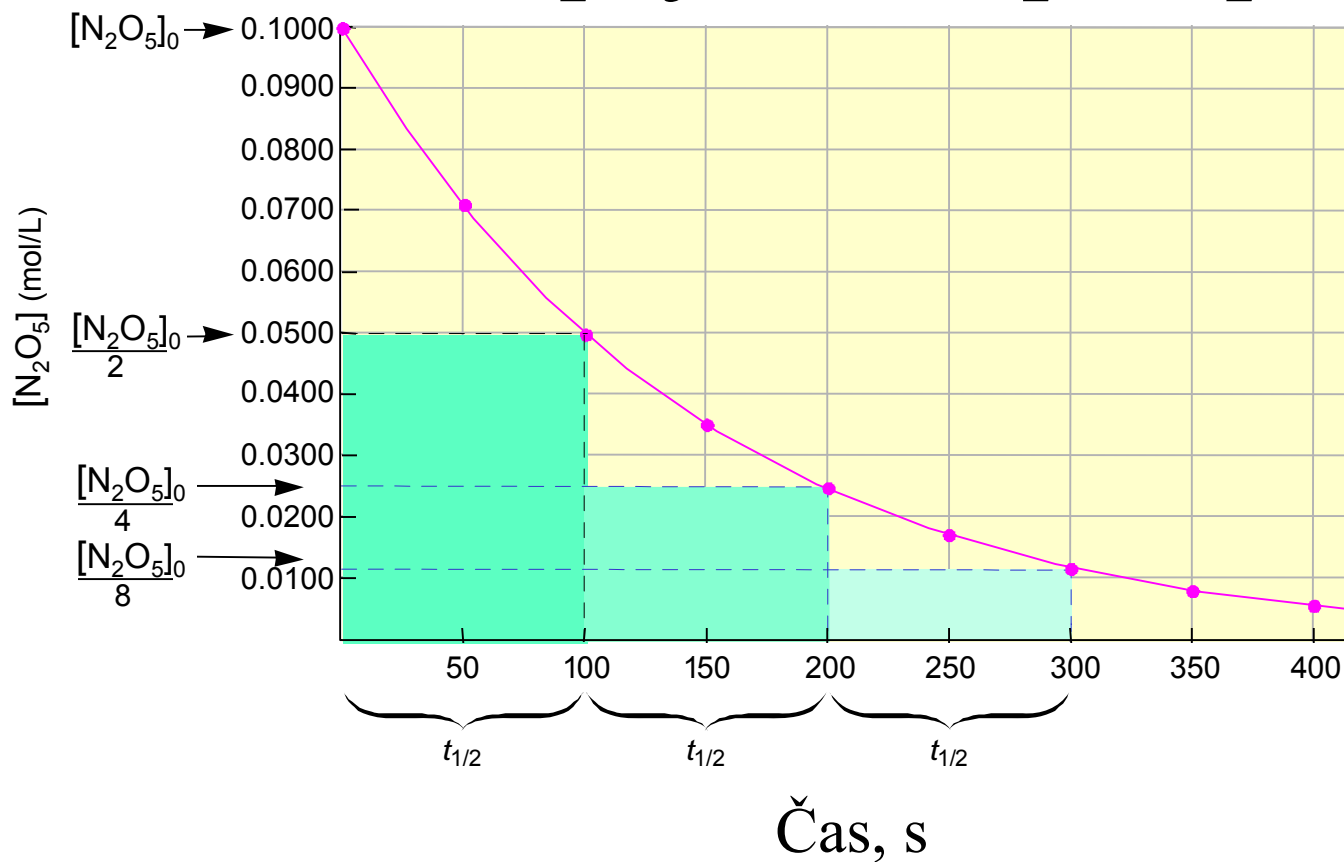
V čase  $t = t_{1/2}$



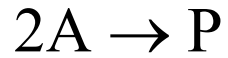
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$



# Poločas reakce $t_{1/2}$



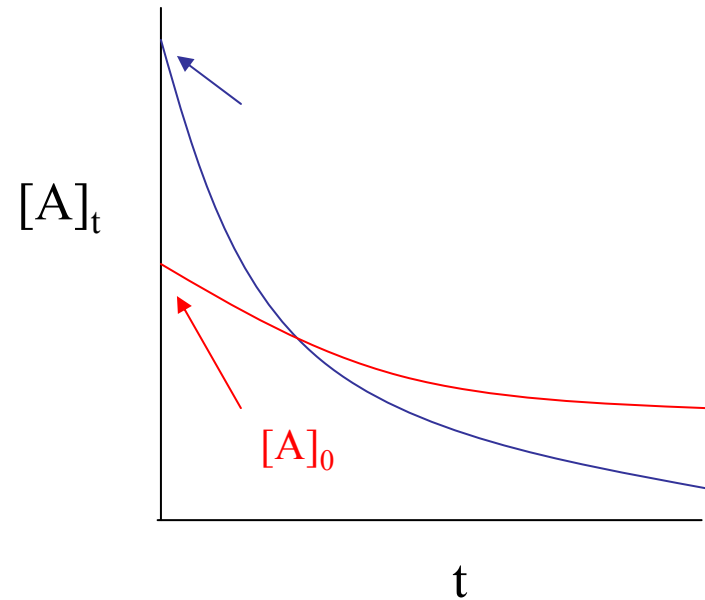
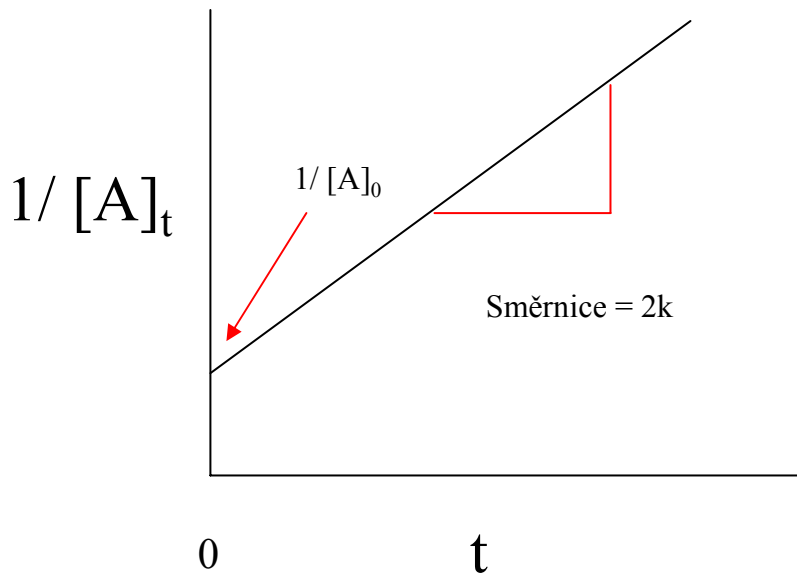
# Reakce druhého řádu



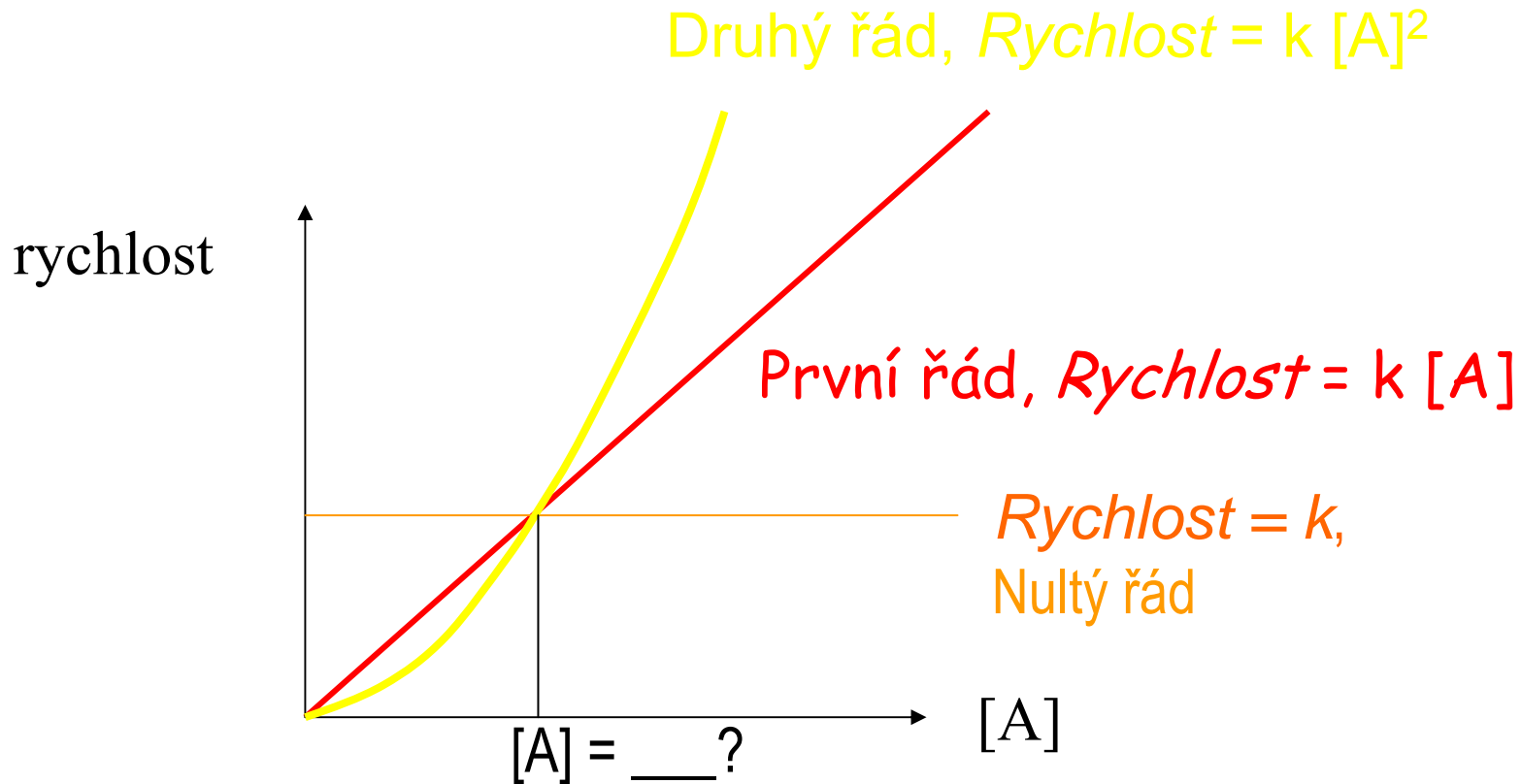
$$- d[A]/2dt = k[A]^2$$

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

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



# Reakční rychlost

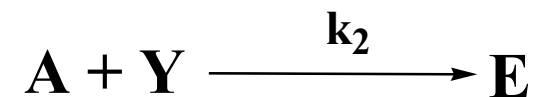
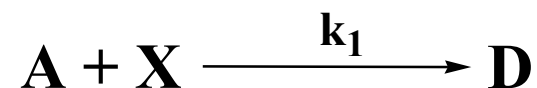
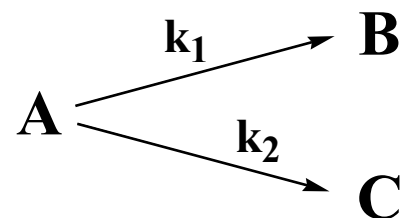


# Simultánní reakce

Bočné

- Rozvětvené
- Konkurenční
- Nezávislé

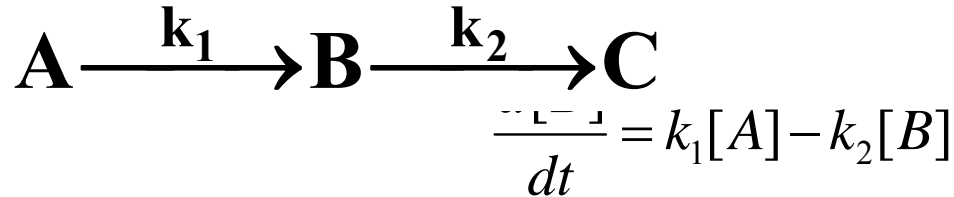
(speciální případ konkurenční reakce)



Zvratné

Následné

# Následné reakce



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

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

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 e^{-k_1 t}$$

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

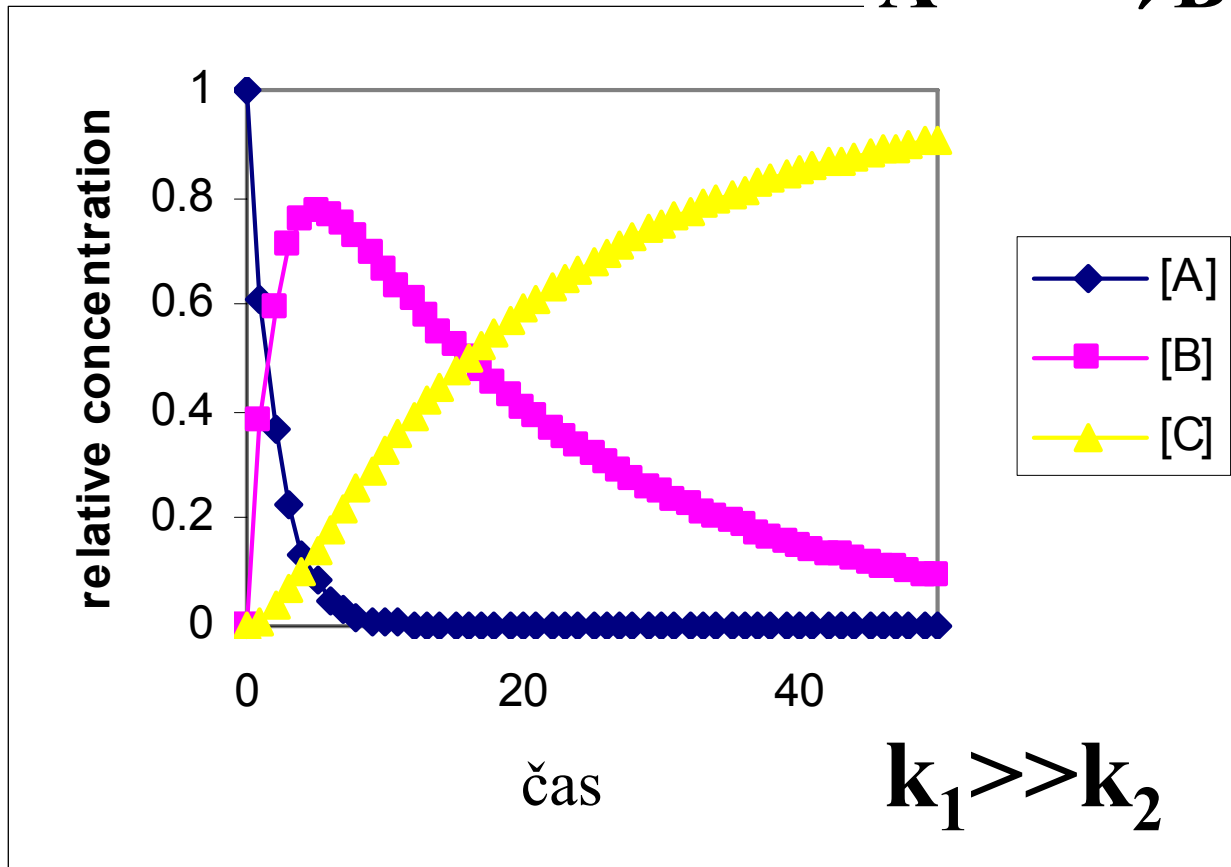
$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = k_2[\text{B}]$$

$$[\text{C}] = [\text{A}]_0 - [\text{A}] - [\text{B}]$$

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

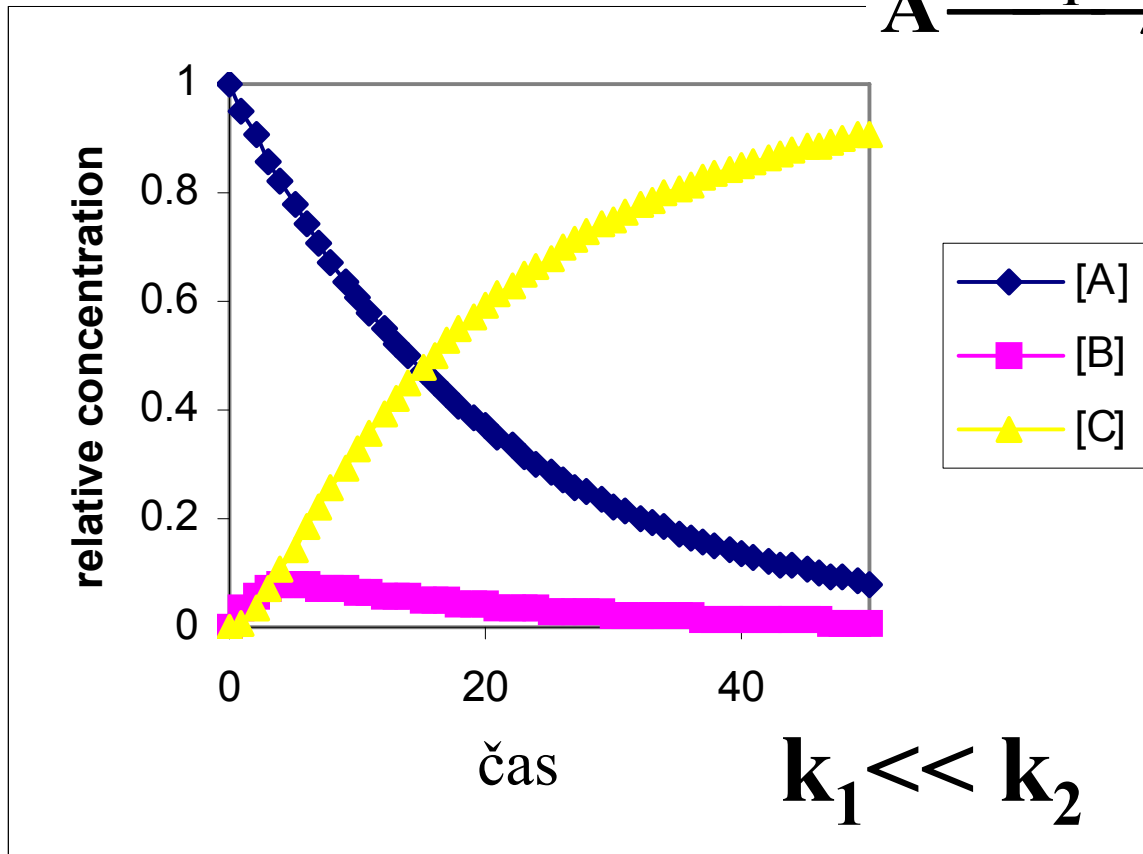
# Následné reakce

Druhá reakce pomalá = určuje rychlost = nejpomalejší krok



# Následné reakce

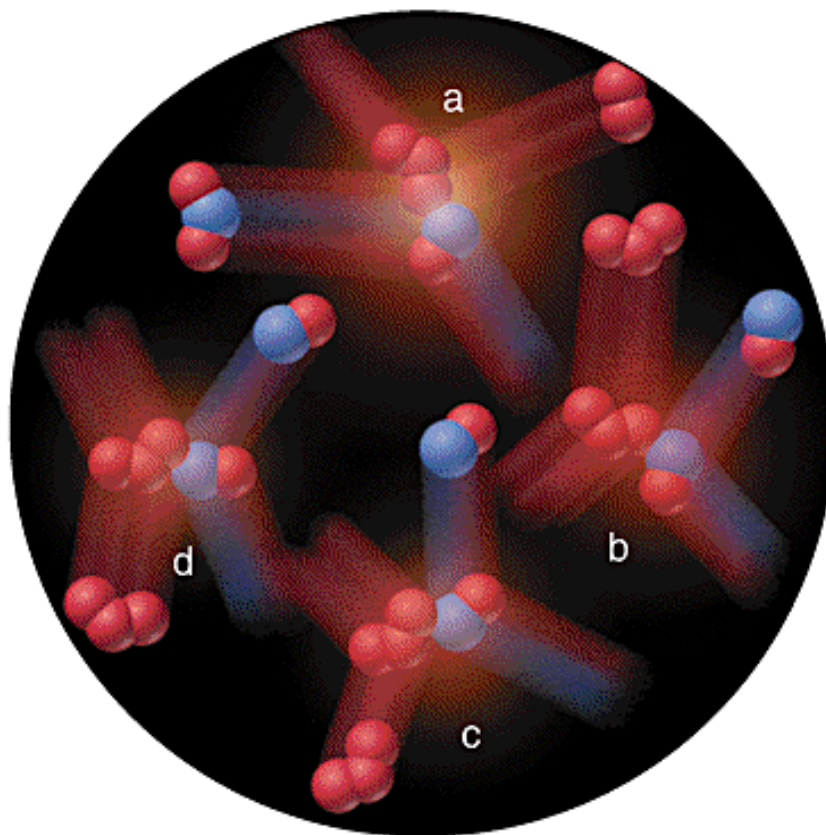
První reakce pomalá = určuje rychlost = stacionární stav



[B] = malá

$d[B]/dt = 0$

# Srážková teorie reakční rychlosti





# Srážková teorie reakční rychlosti

Rychlostní konstanta  $k$

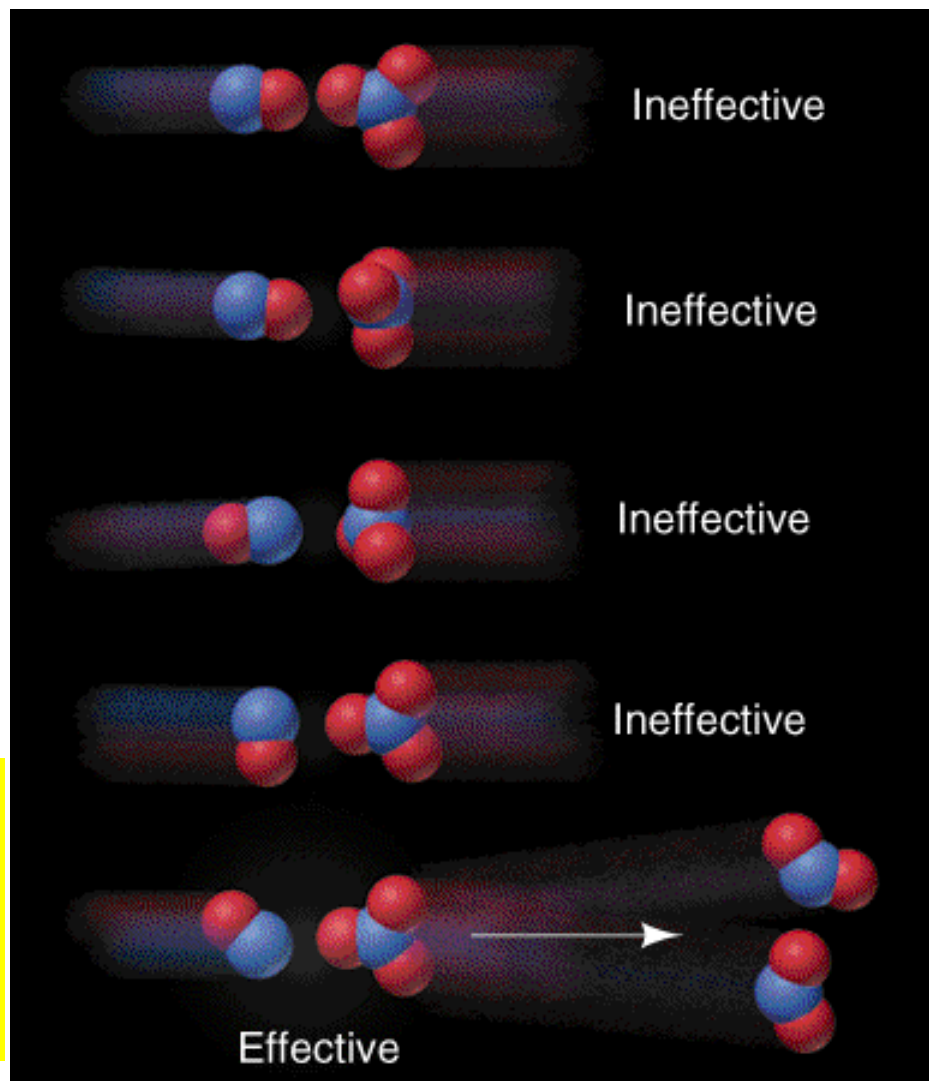
$$k = p f Z$$

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

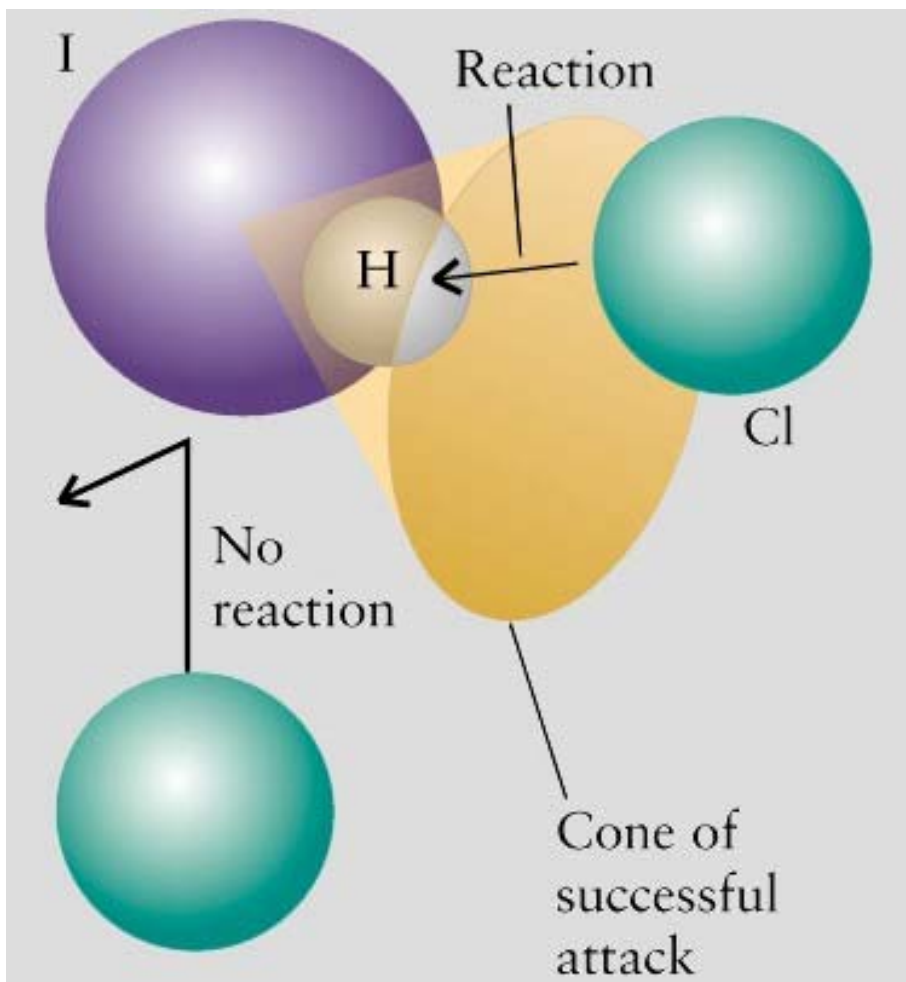
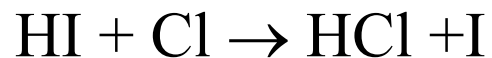
$Z$  = četnost srážek

$f$  = 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

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$



Svante Arrhenius  
(1859-1927)

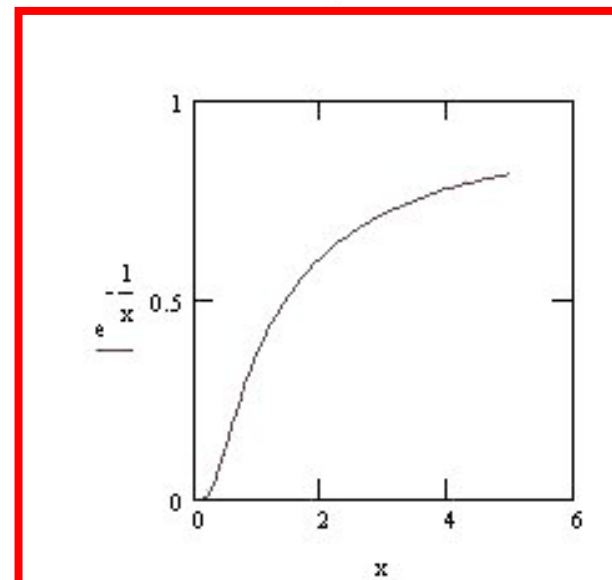
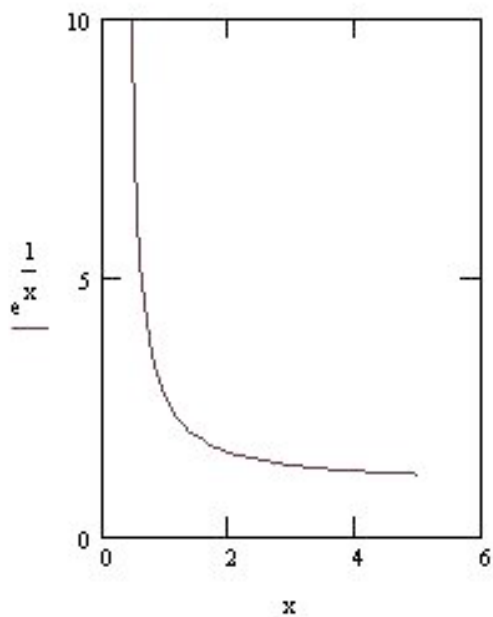
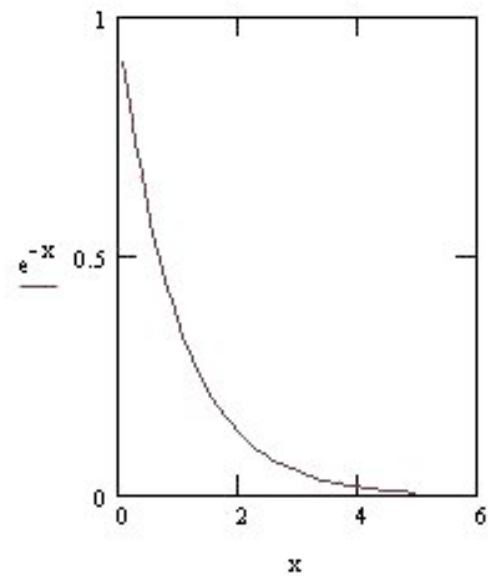
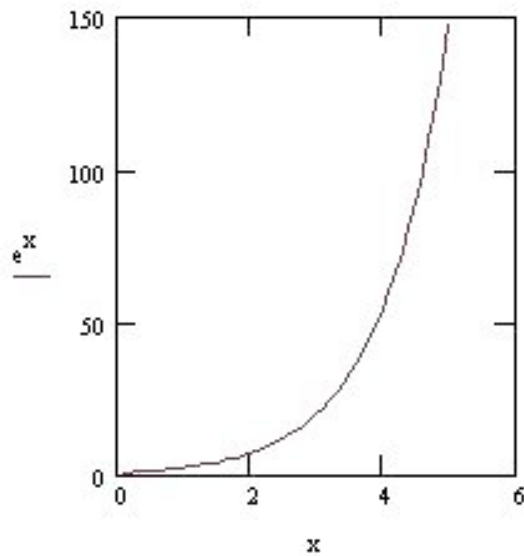
$k$  = rychlostní konstanta

$A$  = frekvenční faktor, frekvence kolizí a orientace molekul

$E_a$  = aktivační energie

$T$  = teplota

$R$  = plynová konstanta



**S rostoucí teplotou roste rychlost**

# Arrheniova rovnice

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

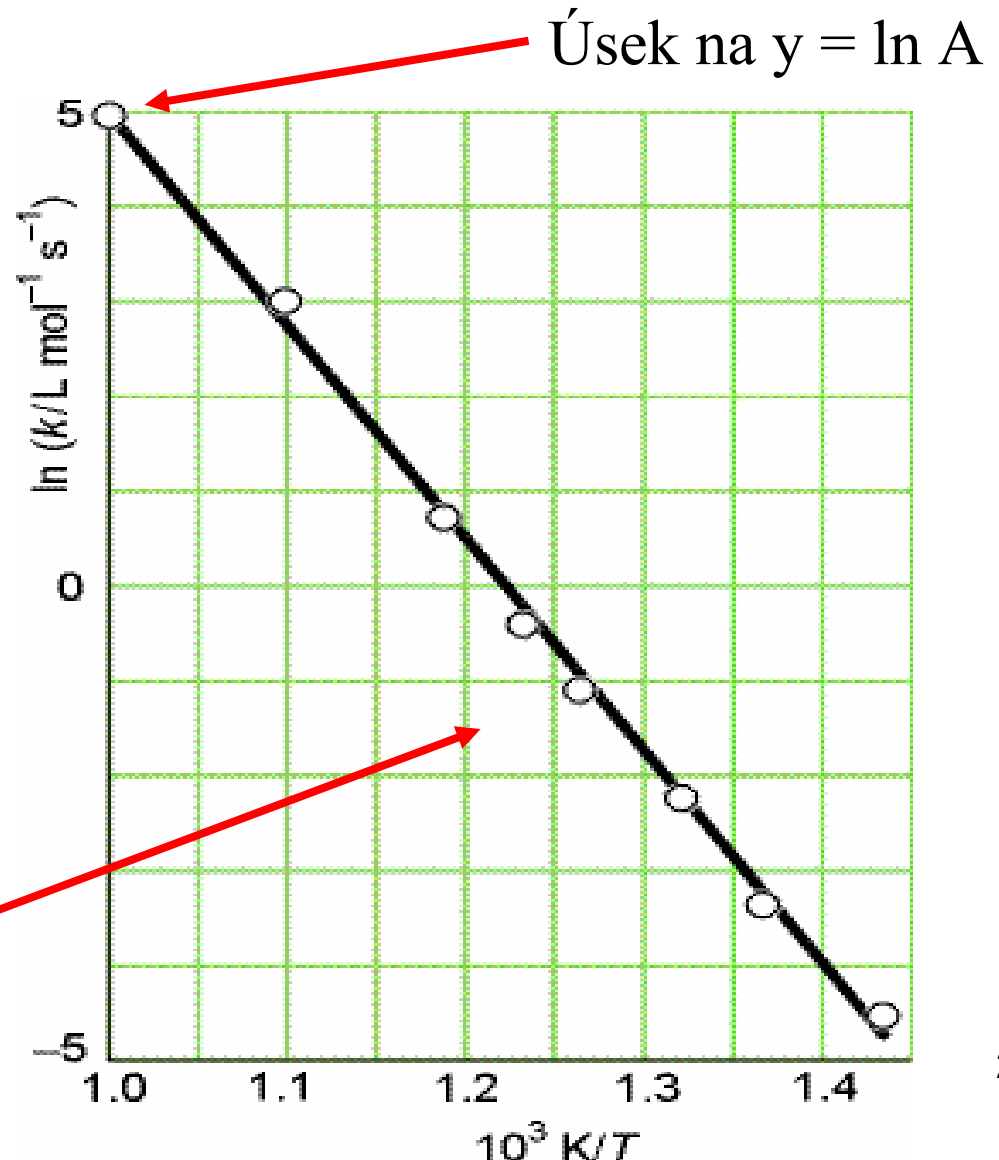
Linearizace

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

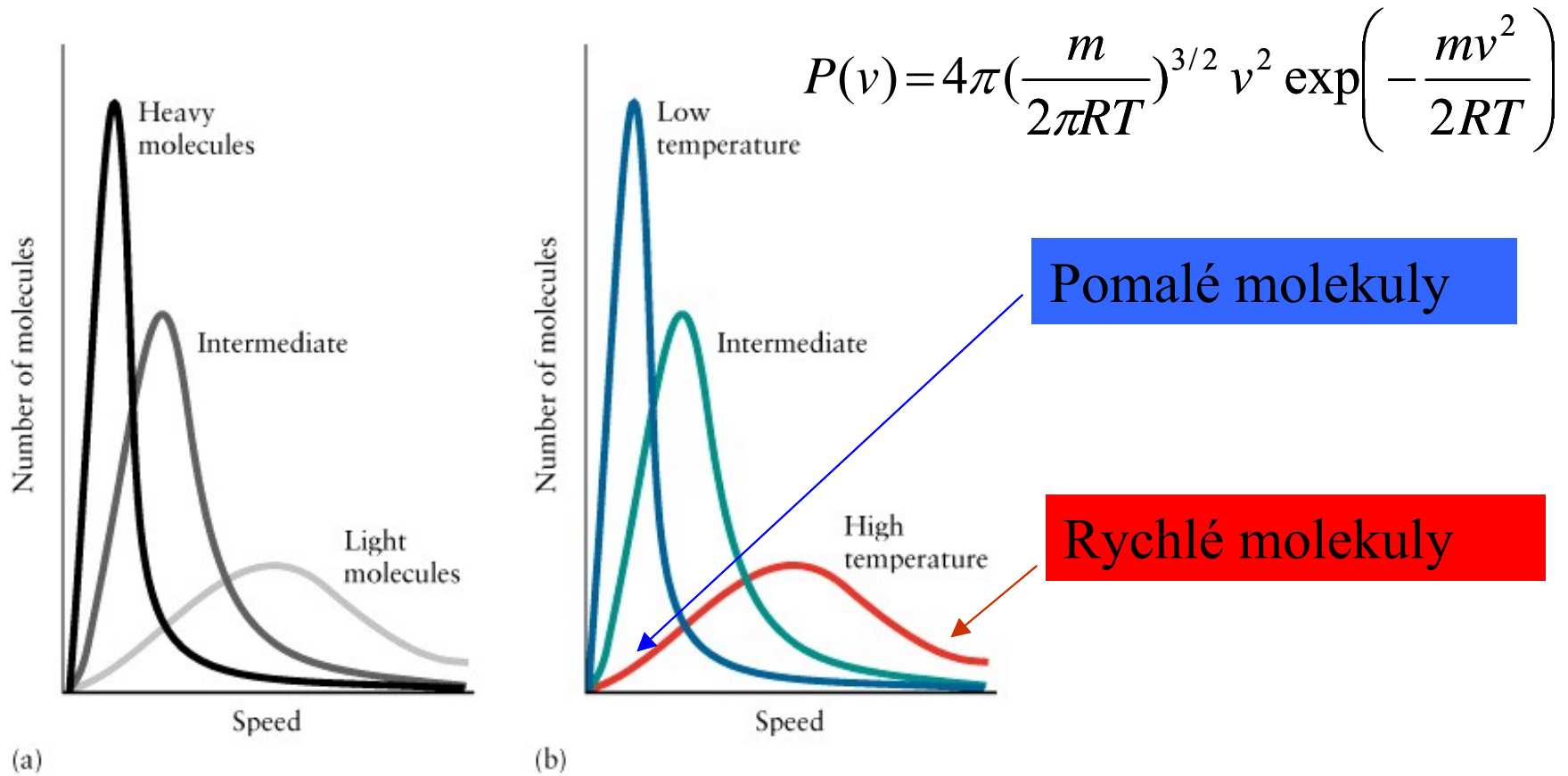
$$\ln k = (-E_a/R)(1/T) + \ln A$$

$$Y = a X + b$$

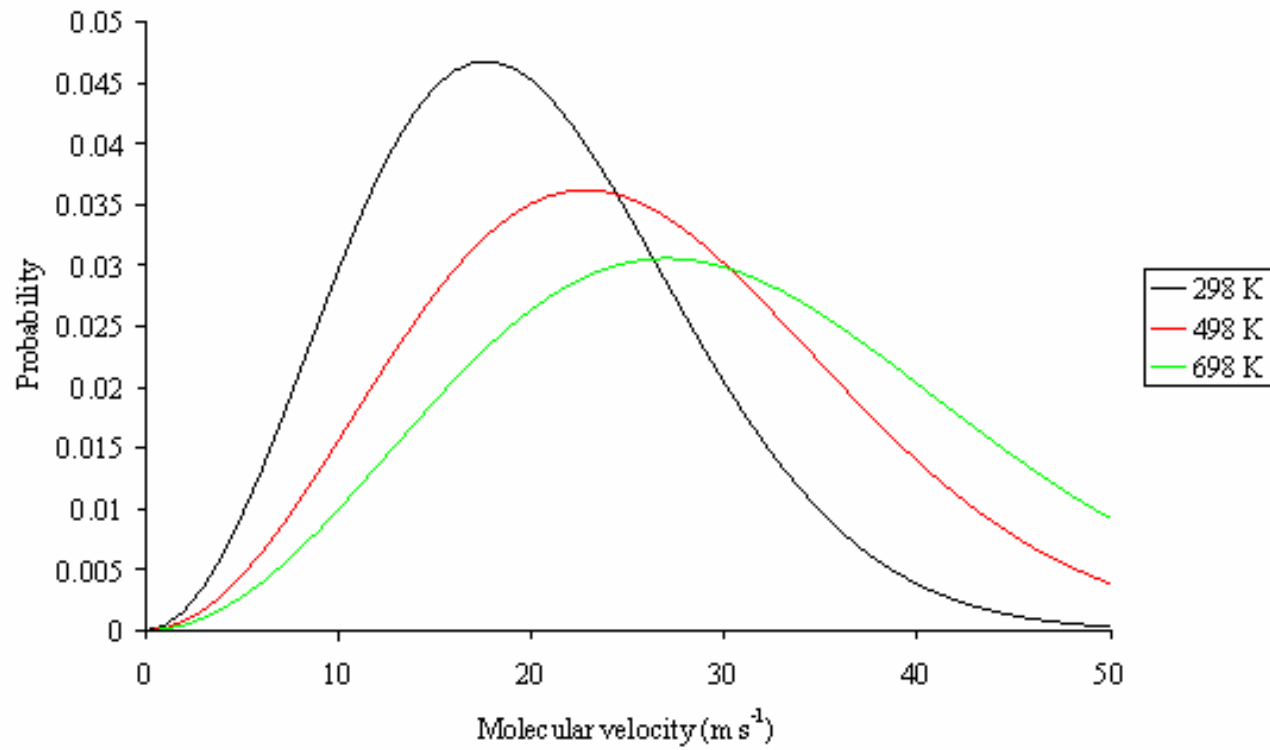
$$\text{Směrnice} = (-E_a/R)$$



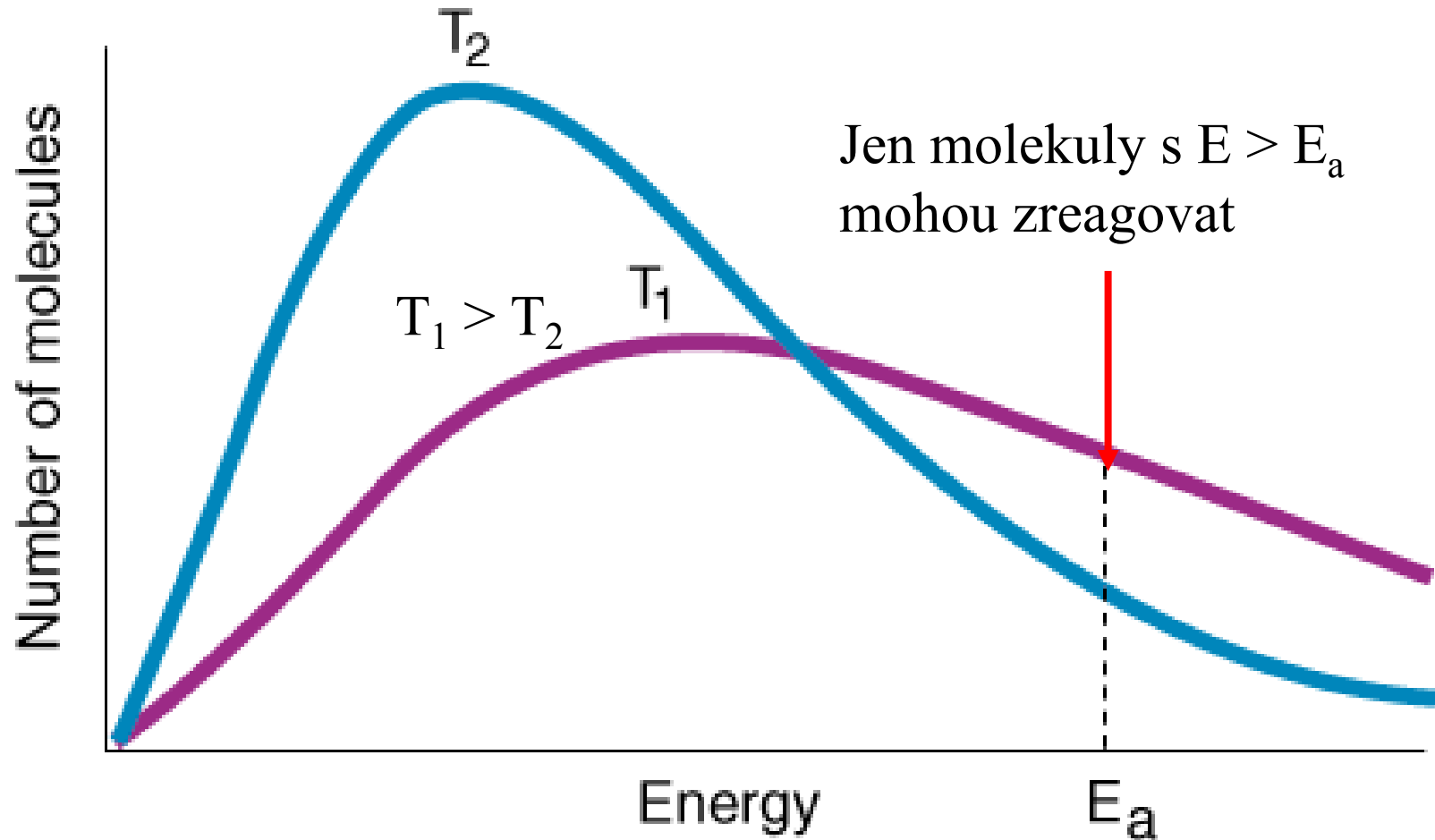
# Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí



# Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí



# Aktivační energie





# Aktivační energie

Aktivační energie  $E_a$

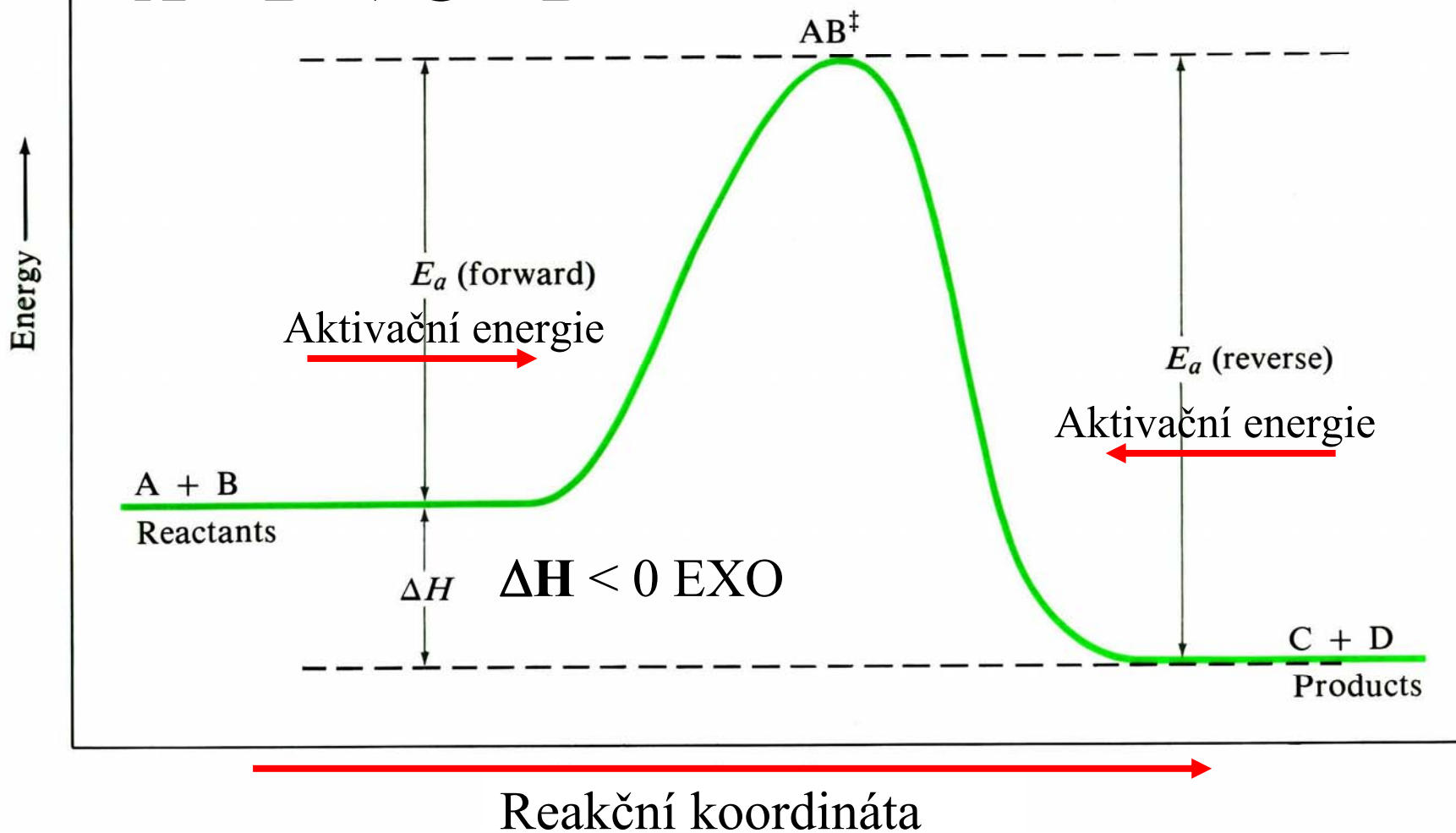
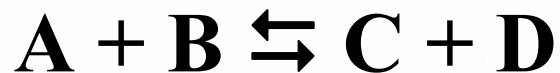
$E_a$  je vždy kladná

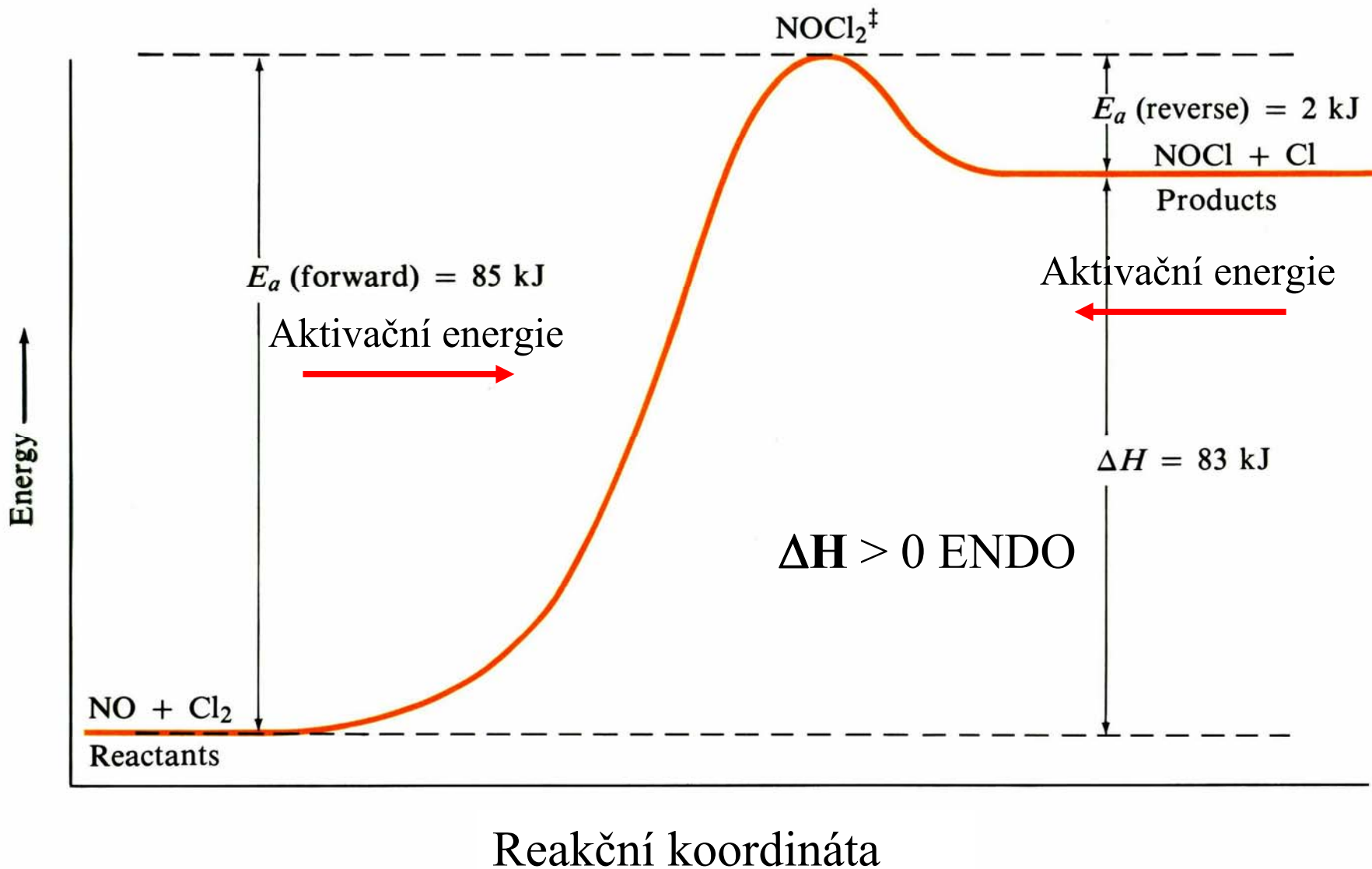
Vyšší  $E_a$  znamená pomalejší reakci

$E_a$  nezávisí na  $T$

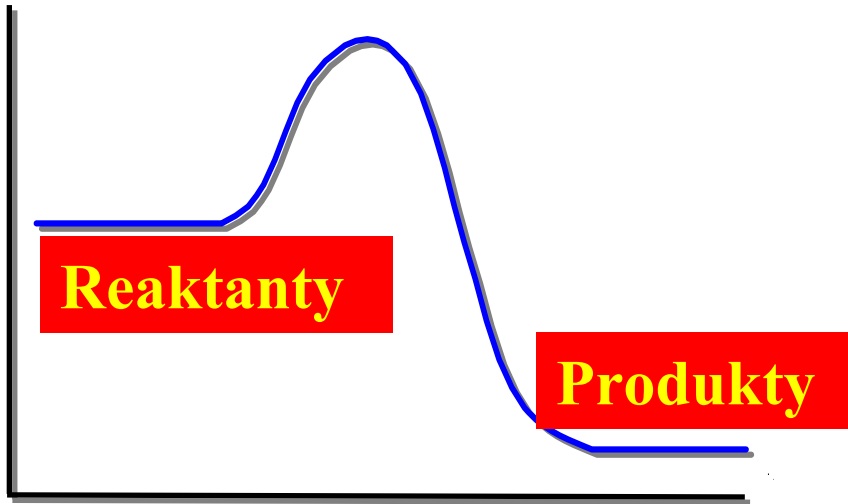
Vyšší  $E_a$  má strmější směrnici = rychlost je citlivější na teplotu více než pro reakce s malou  $E_a$

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

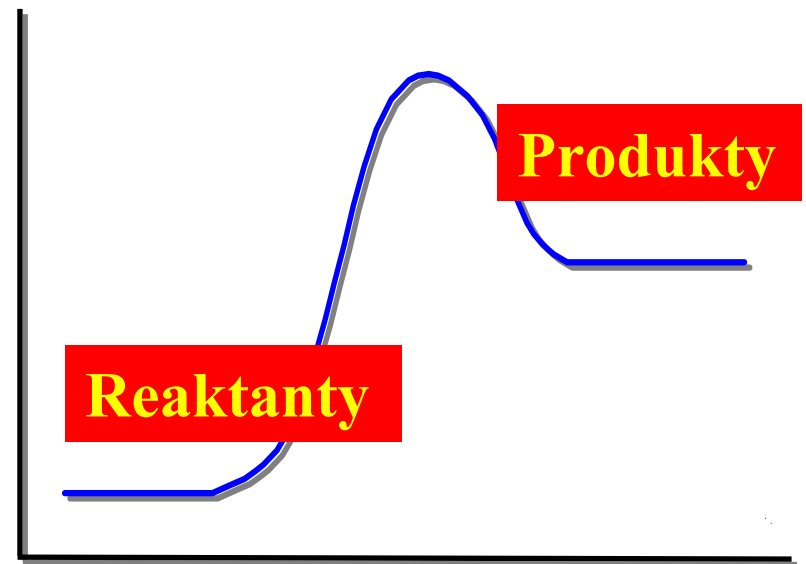




# Reakční profily

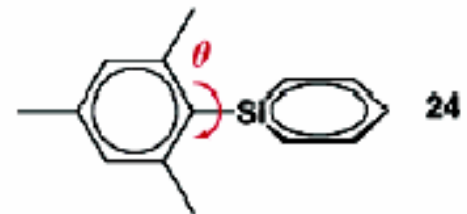
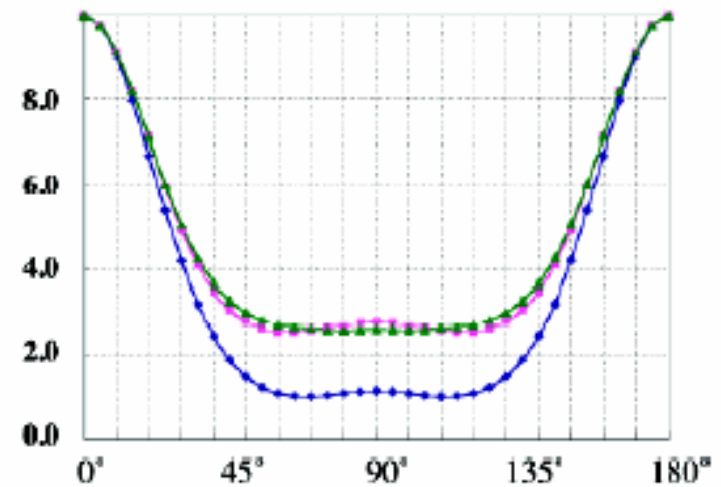
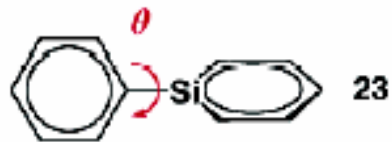
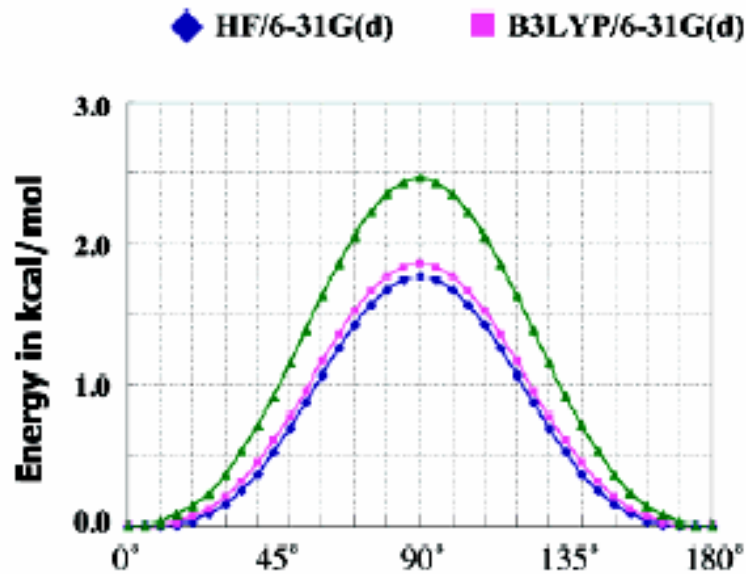


Exothermická reakce

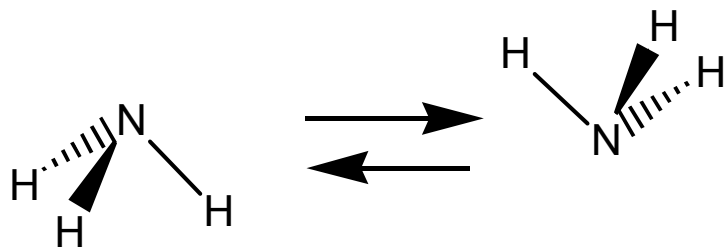


Endothermická reakce

# Reakční profily

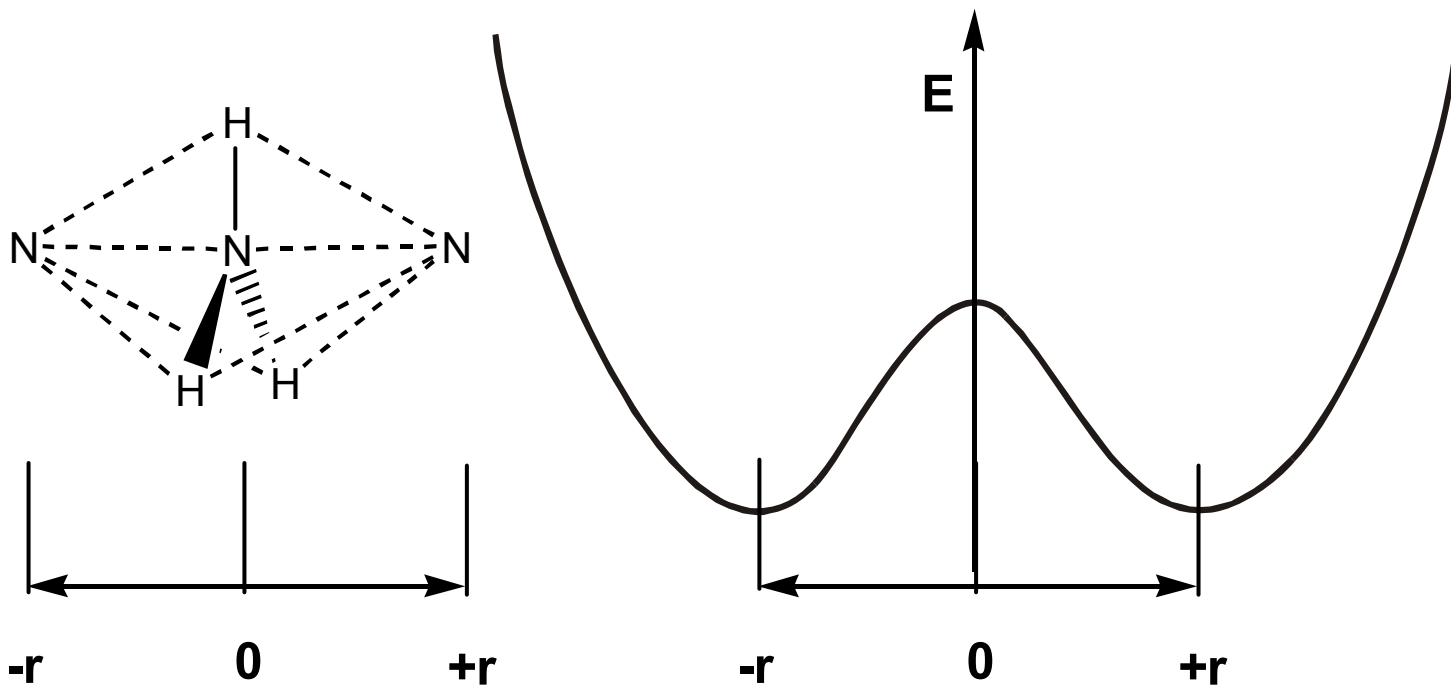


# Inverze NH<sub>3</sub>



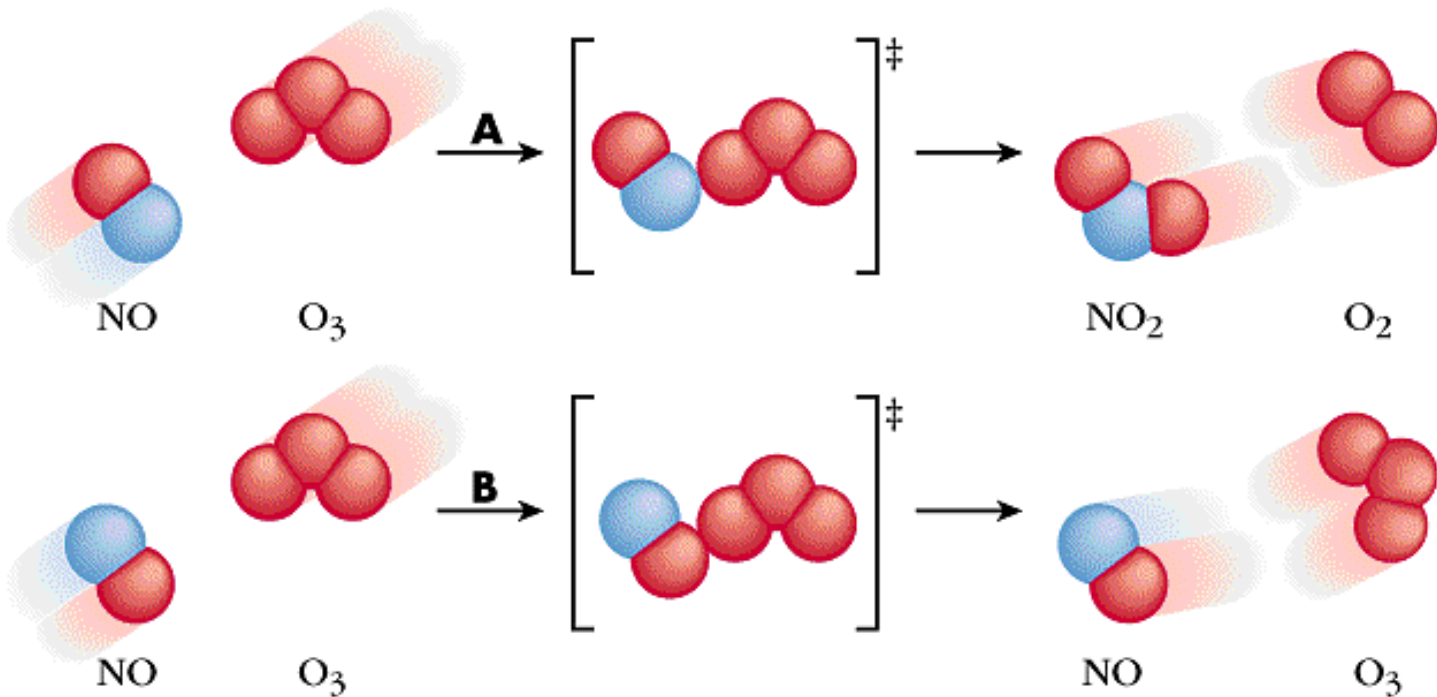
Frekvence inverze  $10^{10} \text{ s}^{-1}$

$$\Delta H^\ddagger = 25 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Reakční koordináta

# Teorie aktivovaného komplexu



# Teorie aktivovaného komplexu



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

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 (= 1)

$f =$  frekvence rozpadu AK

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

$$k = (t k_B T / h) K^\ddagger$$

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

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



# Eyringova rovnice

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

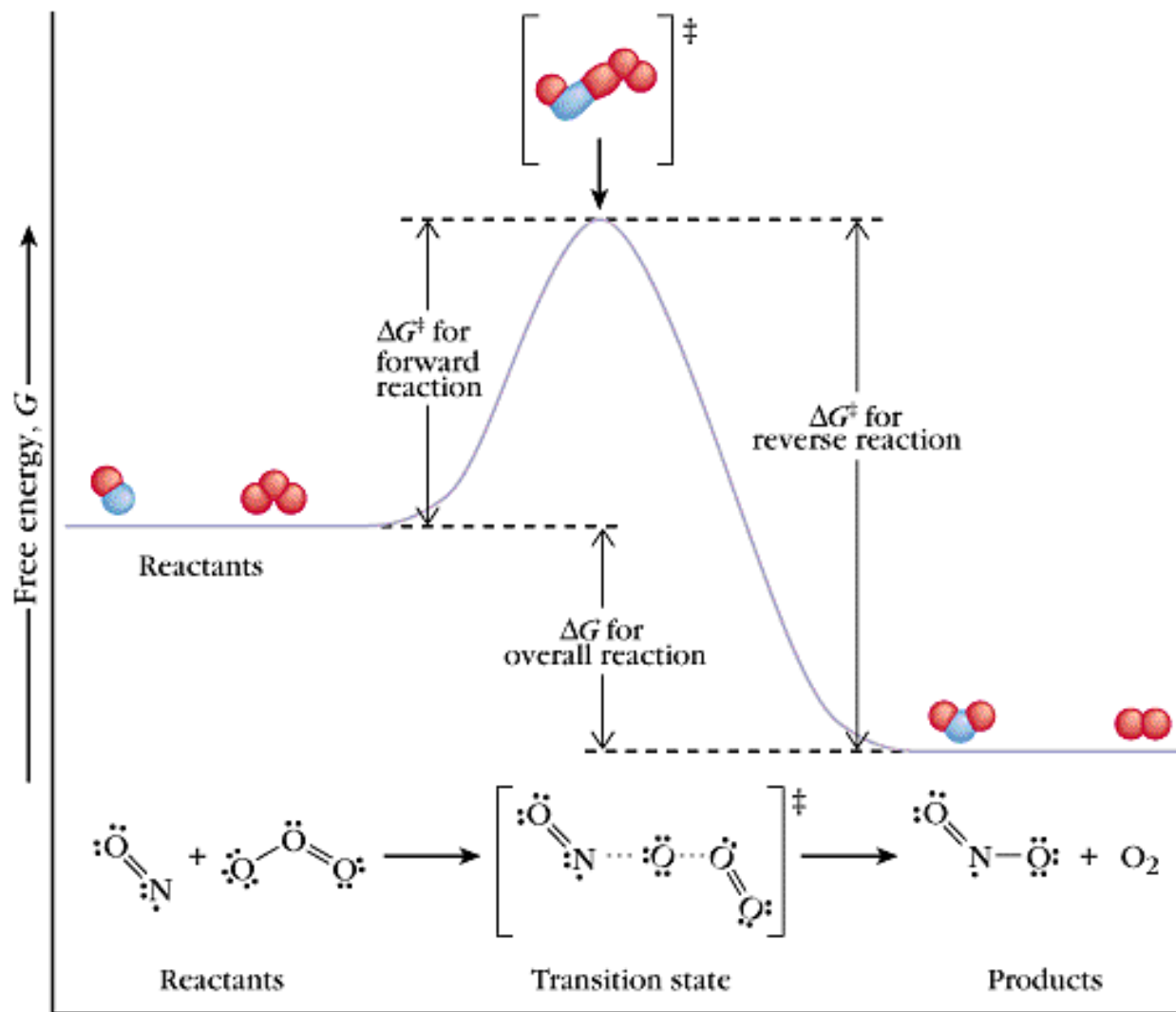
$$k = (t k_B T / h) K^\ddagger$$

dosadíme:  $\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger$   
 $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$

$$k = \frac{t k_B T}{h} K^\ddagger = \frac{t k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{t k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$$

$$\ln k = \ln \frac{t k_B T}{h} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{t k_B}{h} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$



Reakční koordináta

# 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

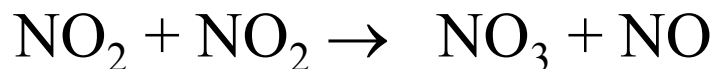
# Molekularita

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

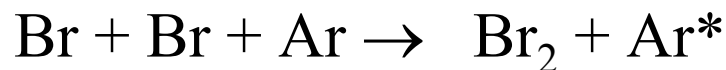
- Unimolekulární
- Bimolekulární
- Termolekulární (velmi vzácně)



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

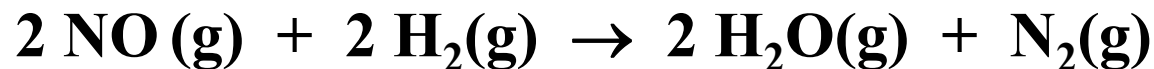


$$\text{rychlost} = k [\text{NO}_2]^2$$



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

# 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)

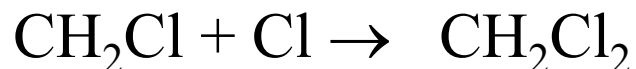
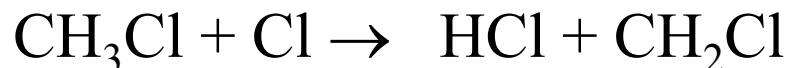
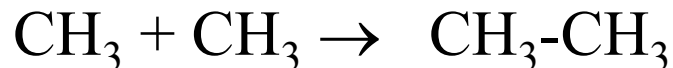
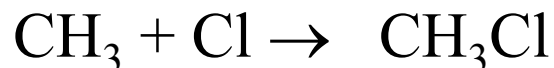
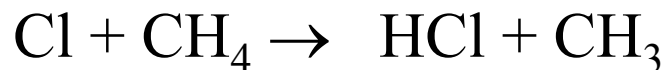
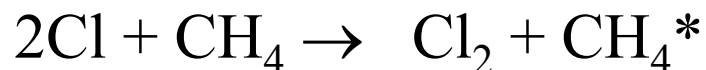
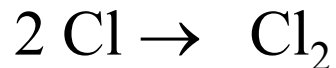
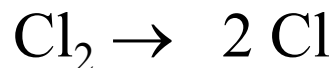
$\text{N}_2\text{O}_2$  a  $\text{N}_2\text{O}$  jsou reakční *meziprodukty*

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

Rychlostní rovnice vyplývá z nejpomalejšího kroku mechanismu

Součet elementárních rovnic dává celkovou rovnici

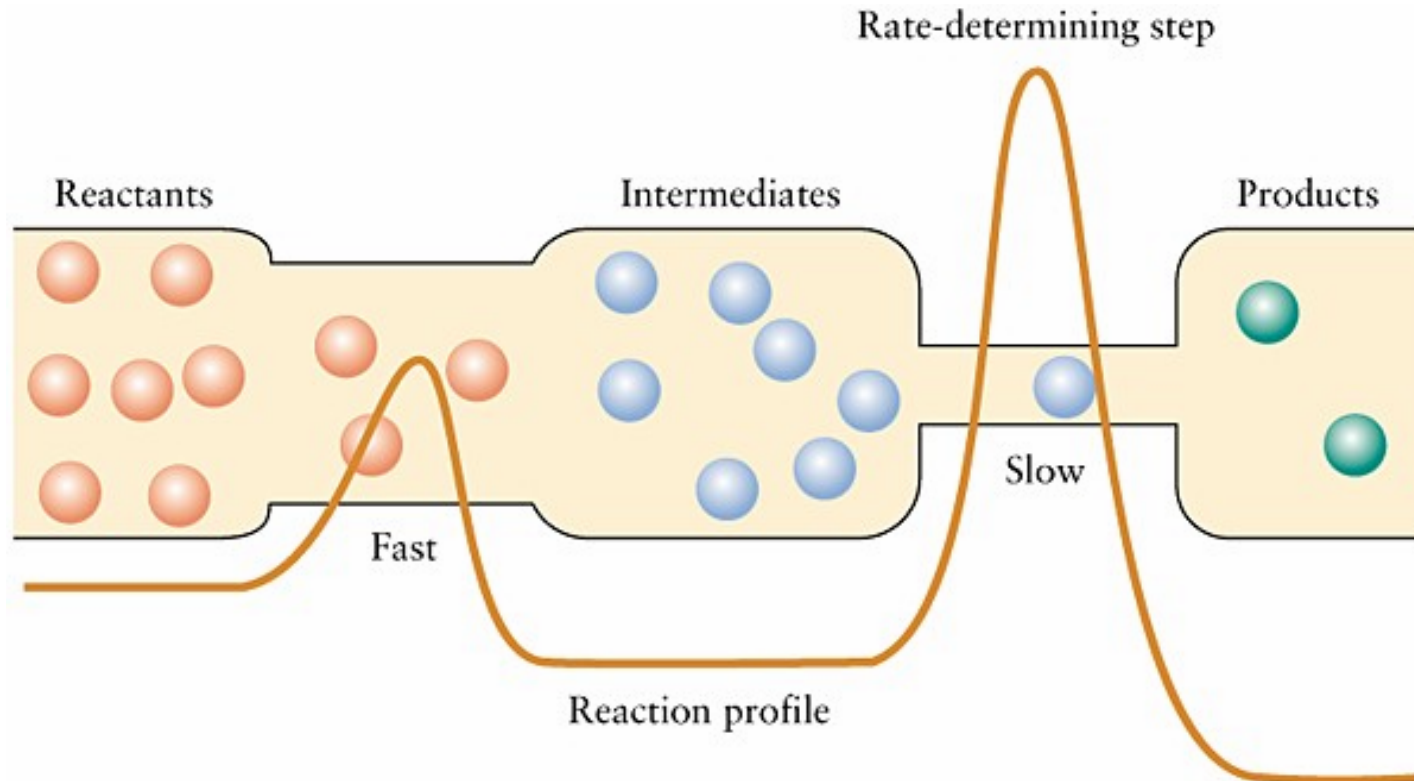
# Reakční mechanismus pro CH<sub>4</sub> a Cl<sub>2</sub>



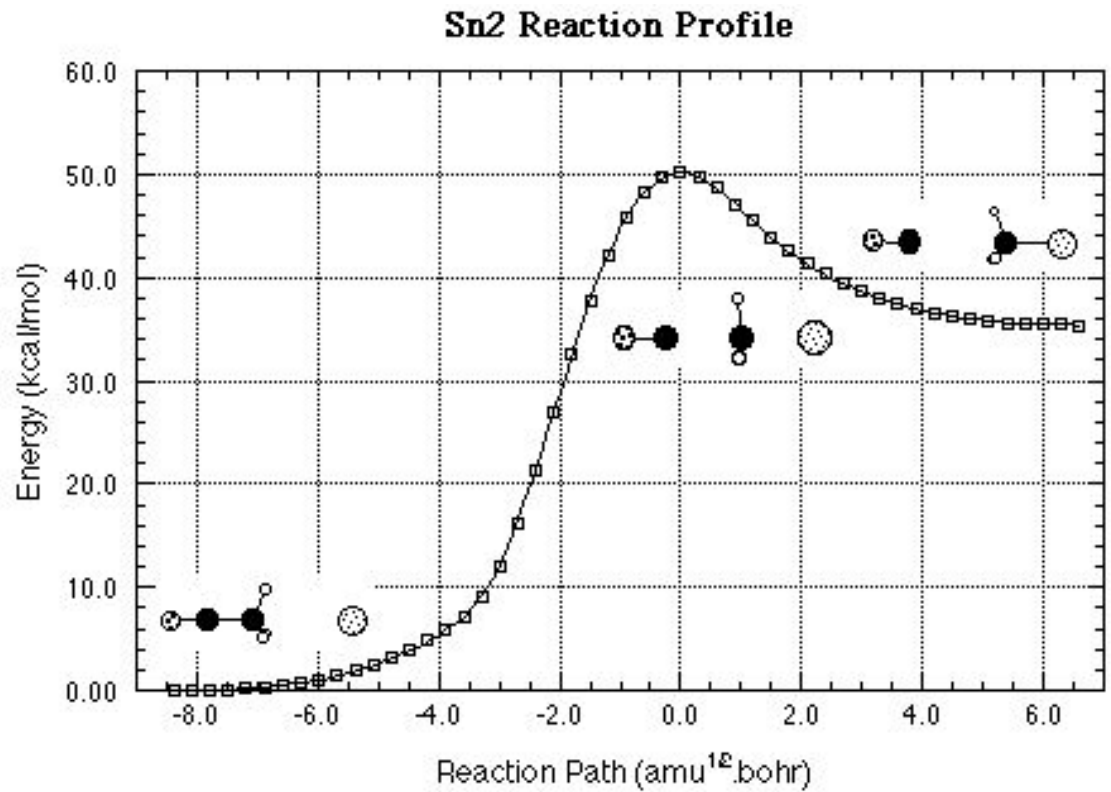
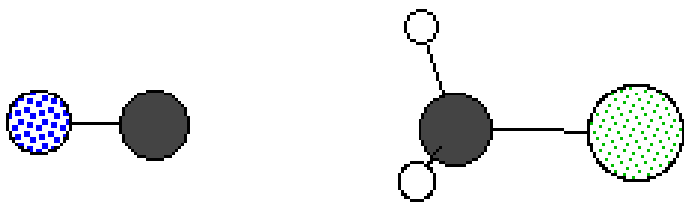
atd.....

# Krok určující rychlost reakce

Krok určující rychlost reakce = nejpomalejší krok mechanismu

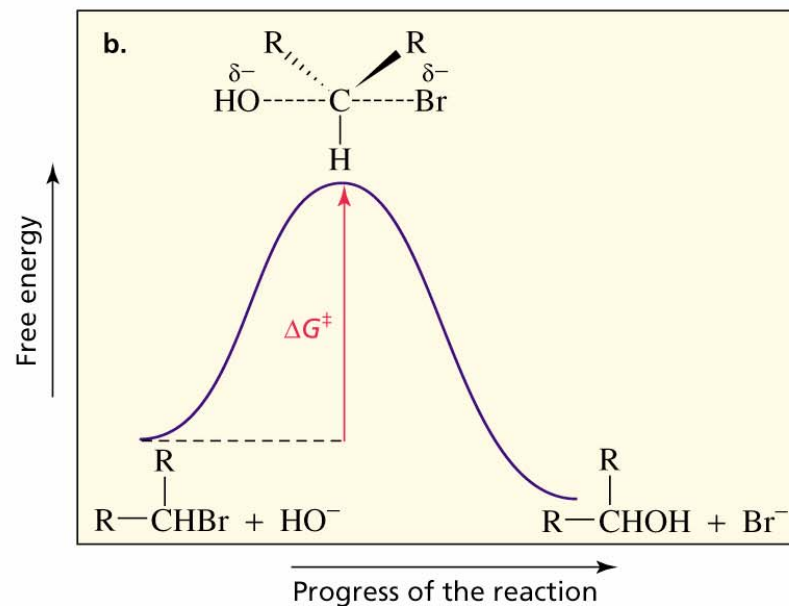
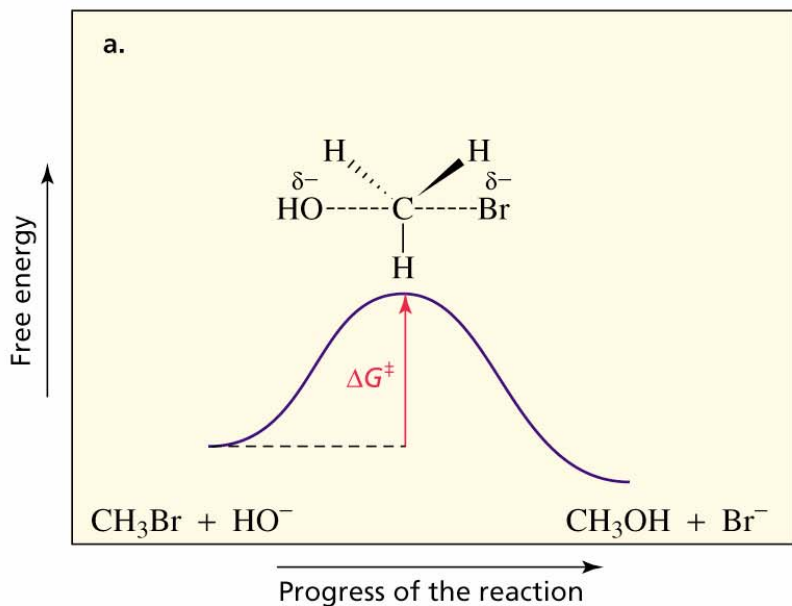


# Reakční mechanismus S<sub>N</sub>2

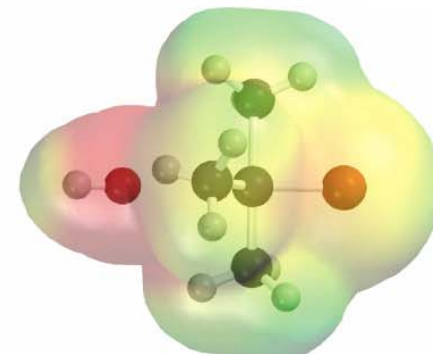
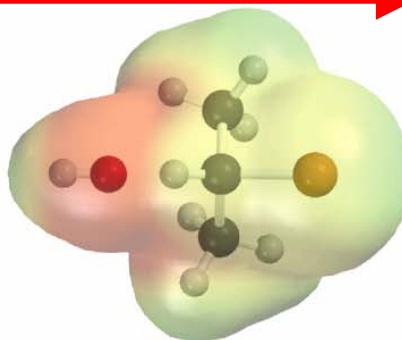
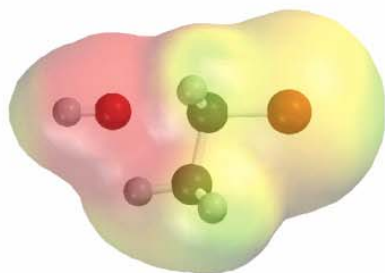
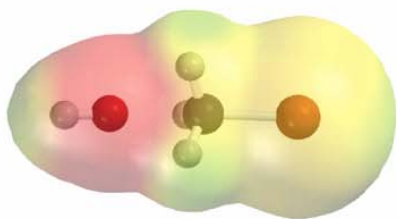




# Reakční mechanismus S<sub>N</sub>2



Rychlost S<sub>N</sub>2 reakce klesá



# Katalyzátor

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

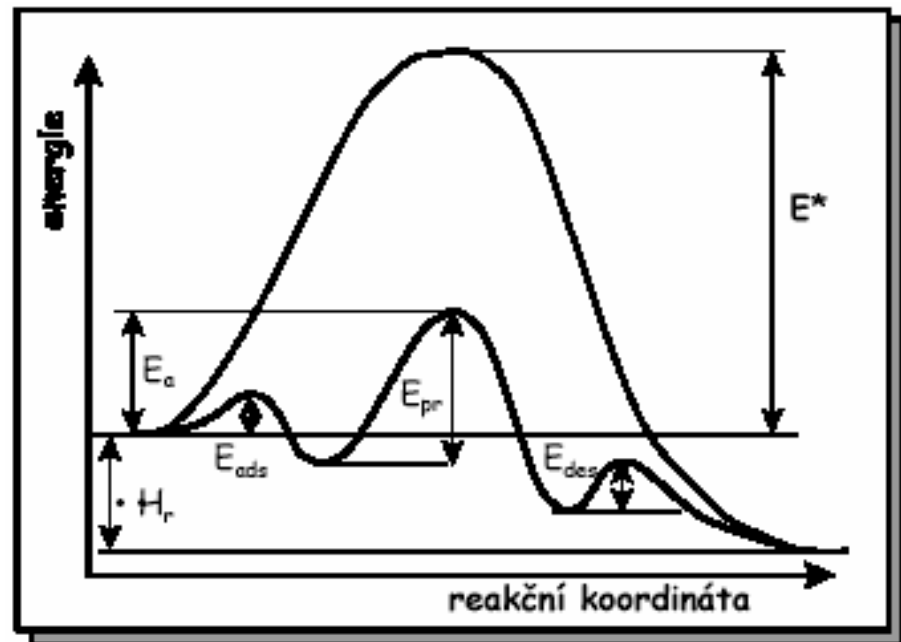
Ovlivňuje reakční rychlost snížením aktivační energie.

Nemění  $\Delta G_r$  ani  $K$

Homogenní

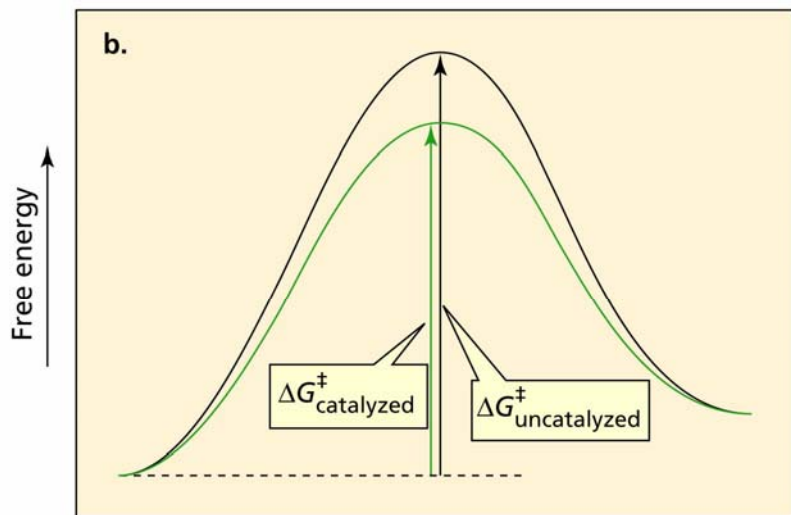
Heterogenní

Enzymatická

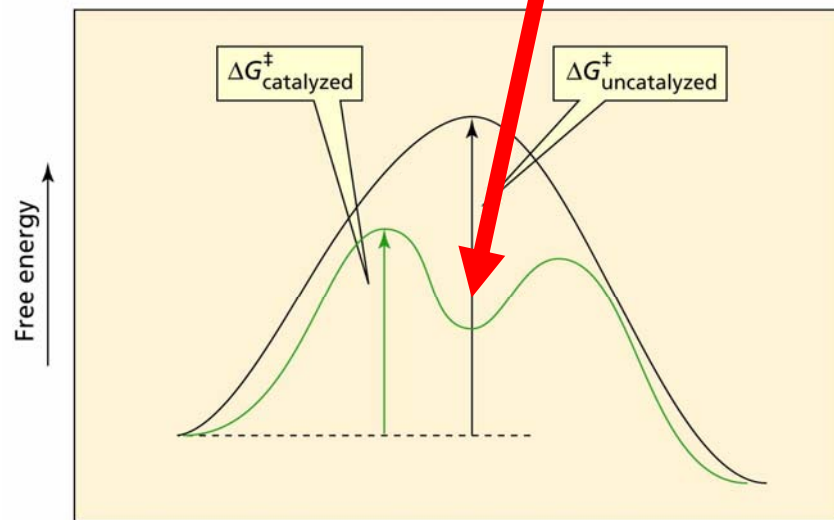


# Katalyzované reakce

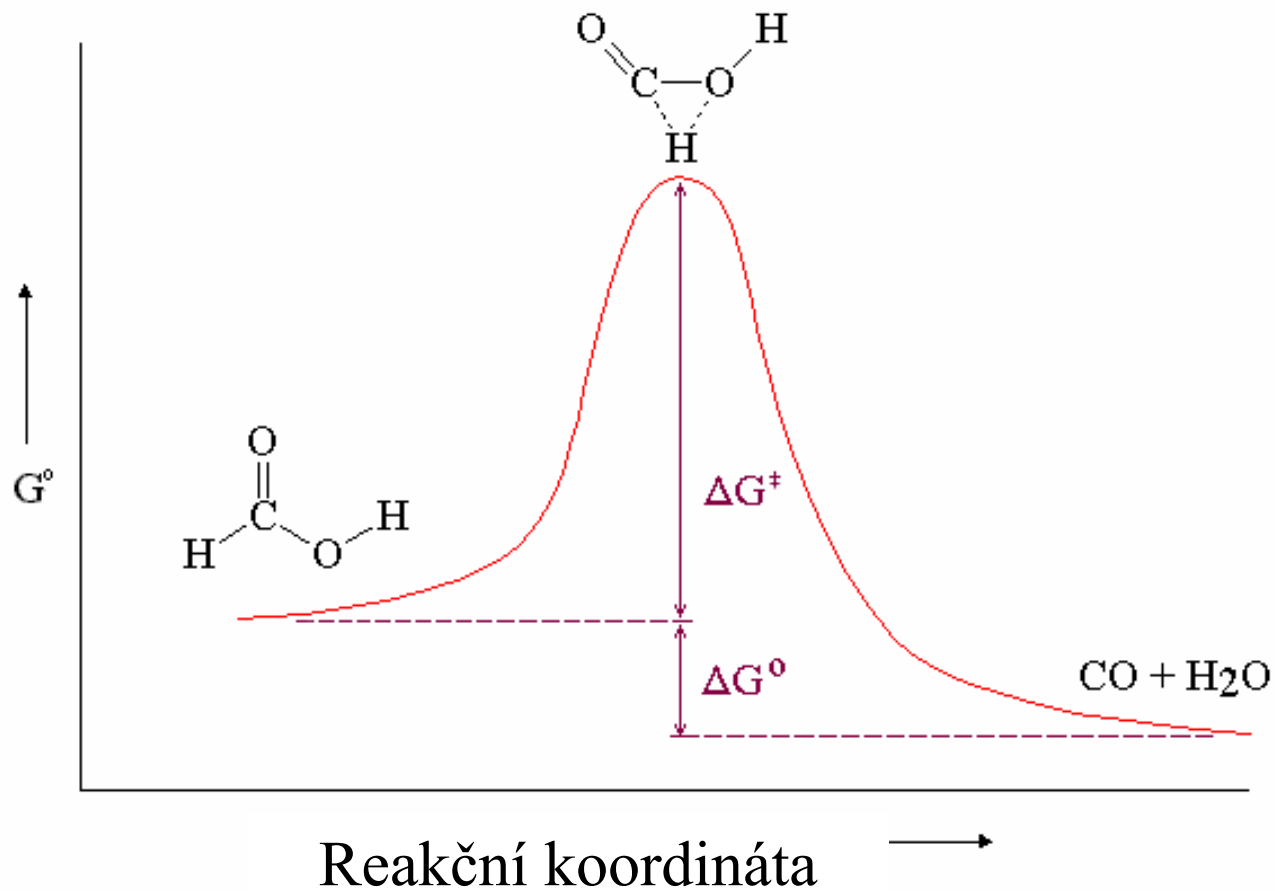
Reakce bez změny mechanismu



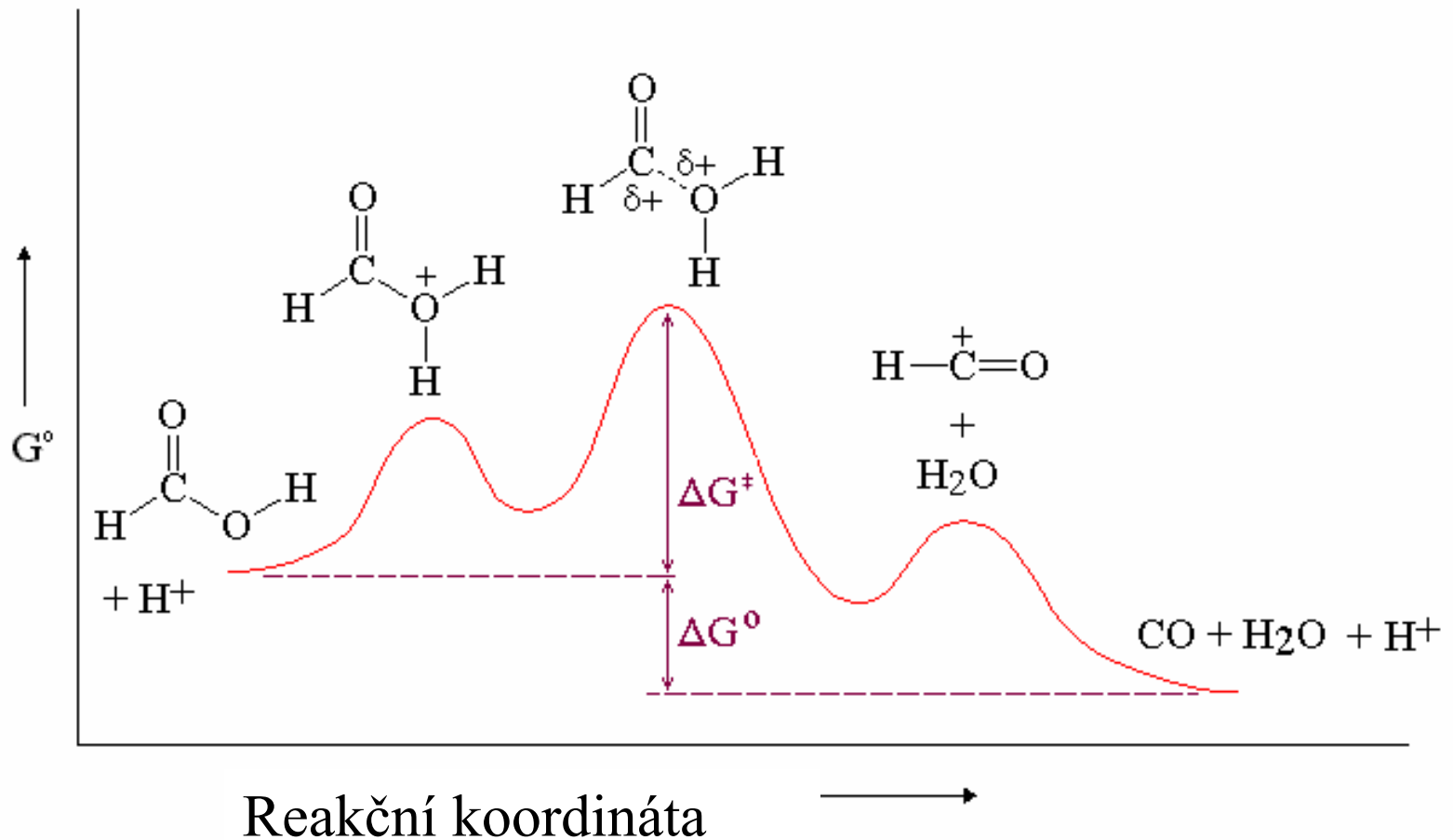
Změna mechanismu, tvorba meziprojektu



# Nekatalyzovaná reakce



# Katalyzovaná reakce



# Homogenní katalýza - Ozonová díra



Paul J. Crutzen



Mario J. Molina



F. Sherwood Rowland

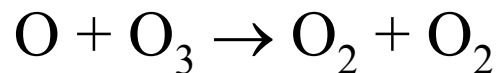
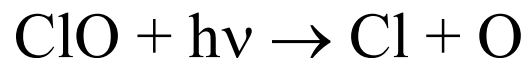
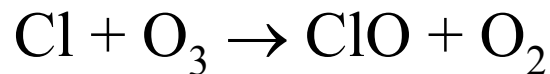
Nobelova cena za Chemii 1995

# Homogenní katalýza

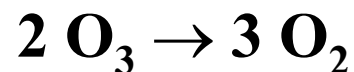
Rozklad CFC v atmosféře UV zářením:



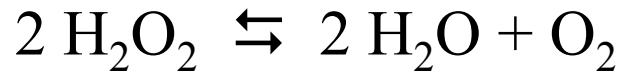
Cl katalyzuje rozklad ozonu v těchto krocích



Celková reakce



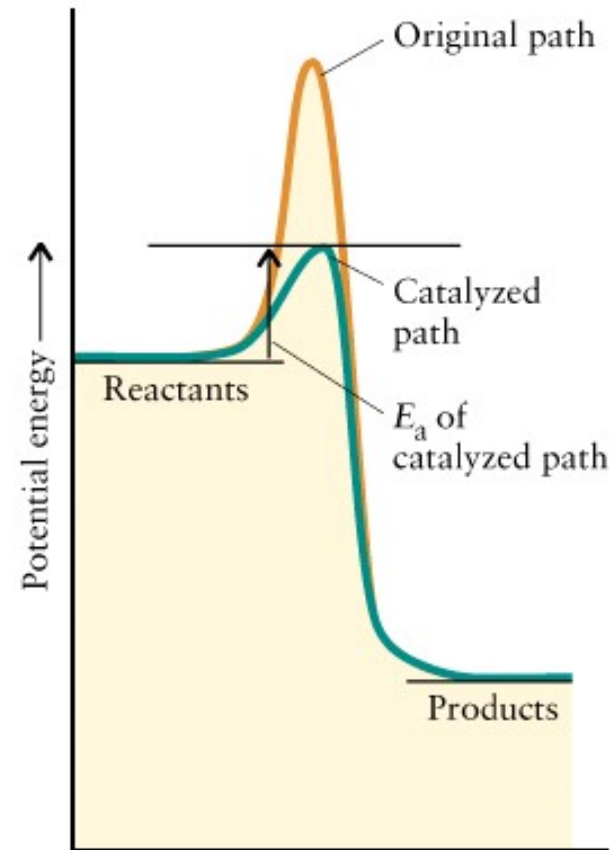
# Katalýza



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

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

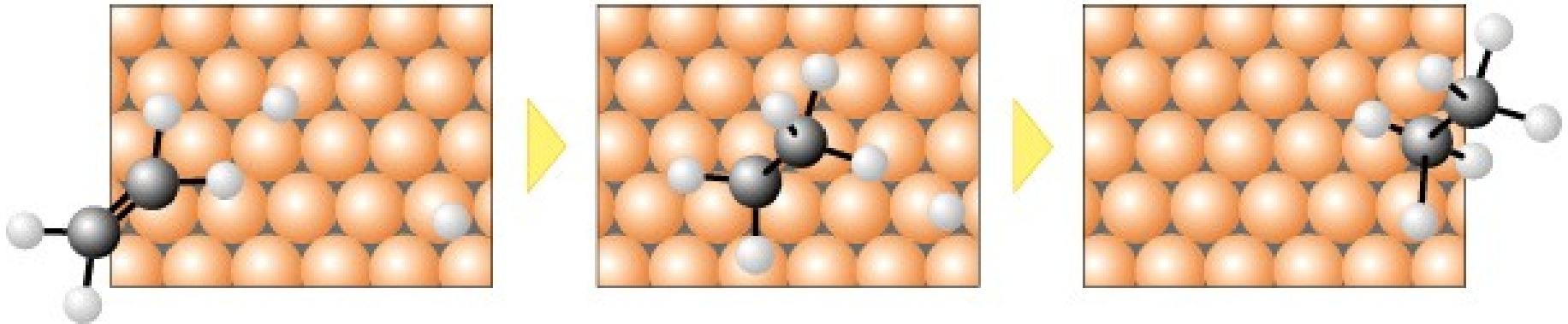
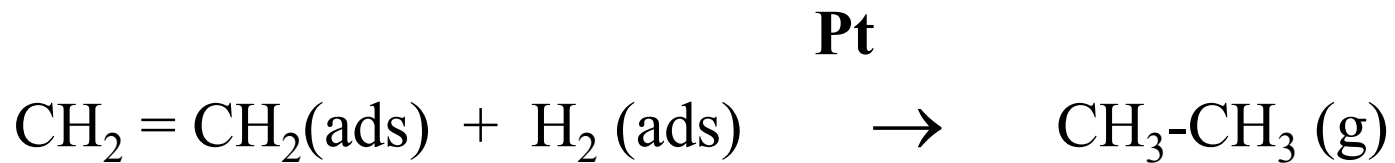
$$\Delta H_r^0 = -196 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Reakční koordináta

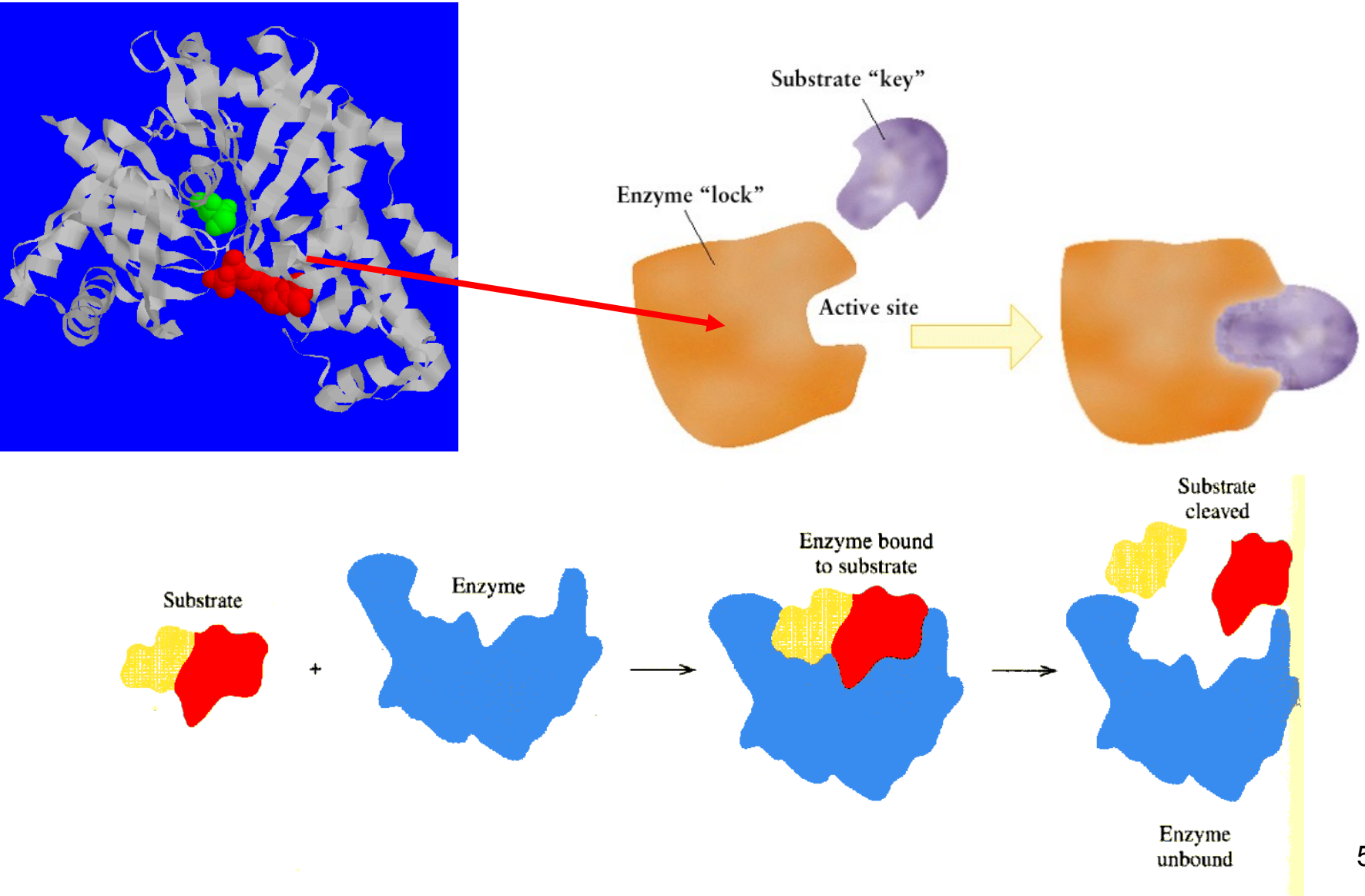


# Katalýza na povrchu kovů – hydrogenace ethylenu



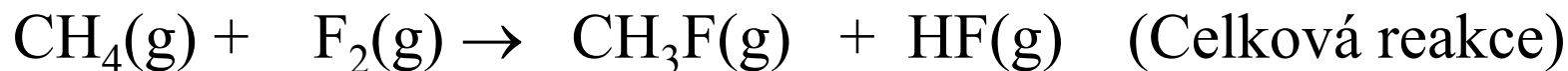
**Heterogenní katalyzátor !**

# Katalýza enzymatická

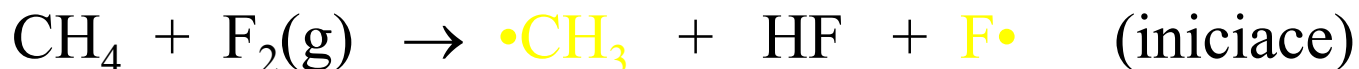


# Řetězové reakce

série opakujících se elementárních reakcí

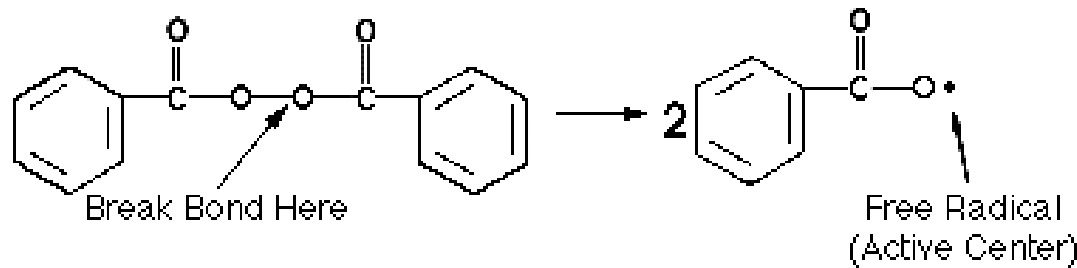


Reakční mechanismus

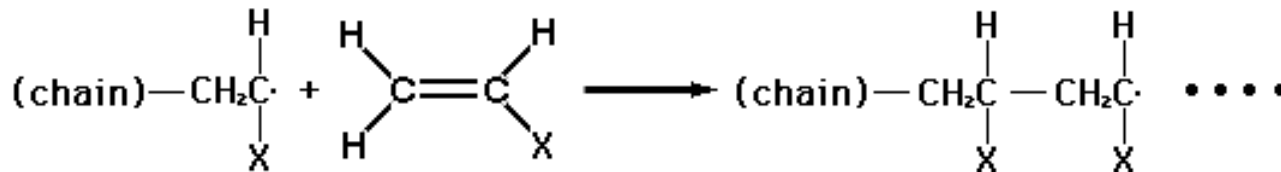


# Radikálová Polymerace

Benzoyl Peroxid

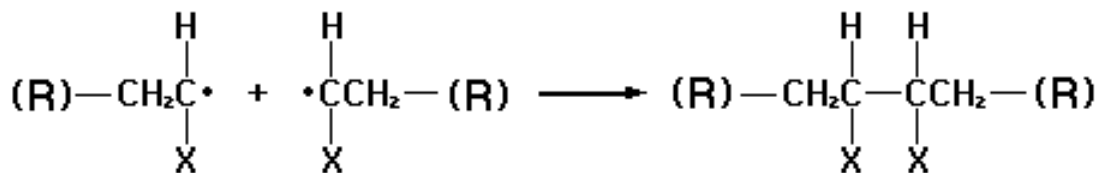


(iniciace)



(propagace)

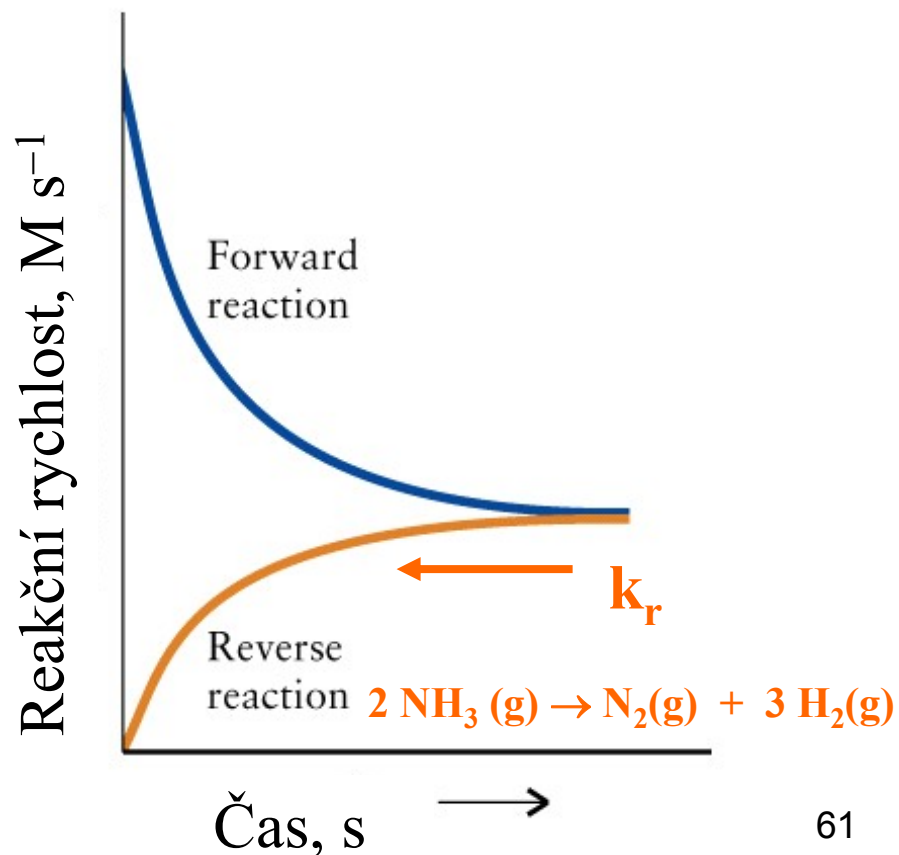
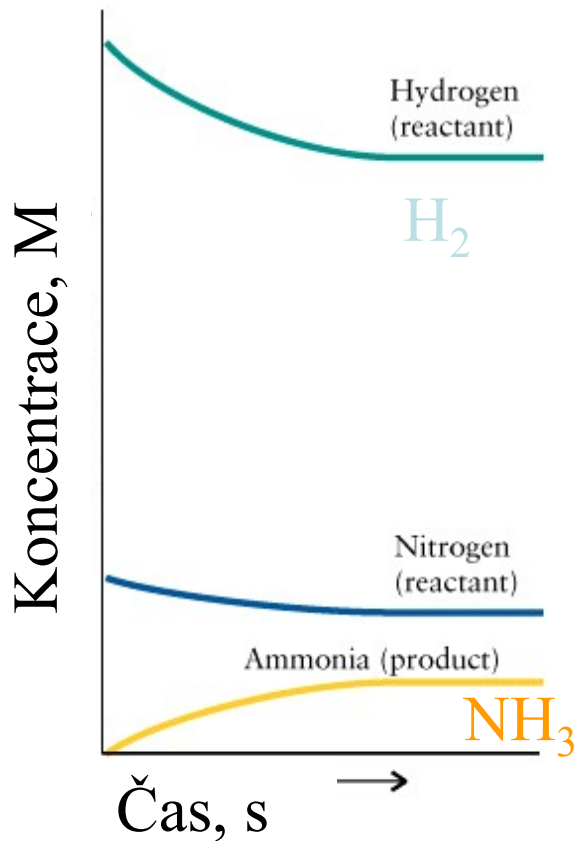
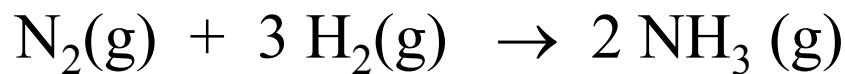
Polyethylen



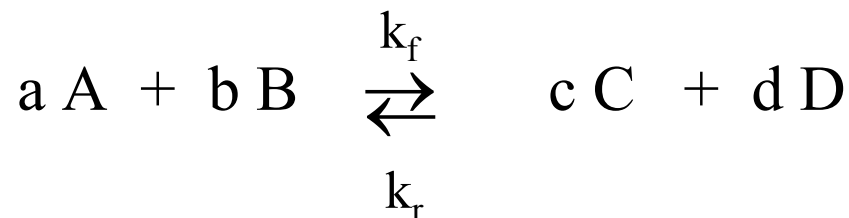
(terminace)

# Chemická rovnováha

Startuj s 1:3  $\text{N}_2$  a  $\text{H}_2$



# Chemická rovnováha



Rychlost doprava =  $k_f [A]^a [B]^b$

Rychlost doleva =  $k_r [C]^c [D]^d$

V rovnováze se obě rychlosti vyrovnají

$$k_f [A]^a [B]^b = k_r [C]^c [D]^d$$

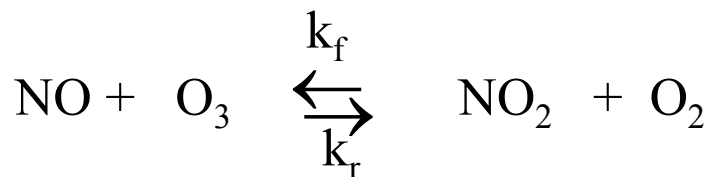
V rovnováze  $Q = K$

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

$K_c$  = Rovnovážná konstanta

# Kinetika a chemická rovnováha

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



Tento mechanismus má jen jeden krok

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

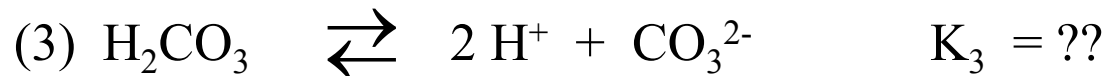
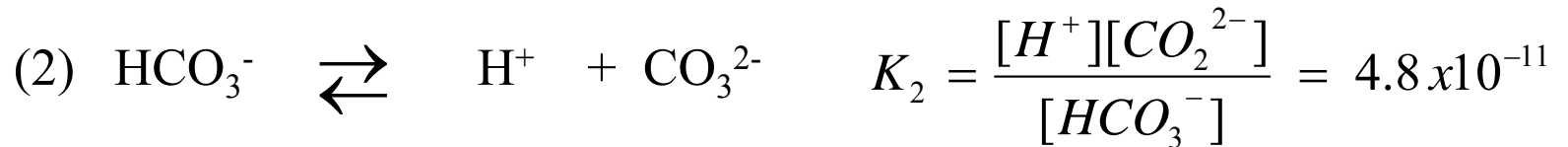
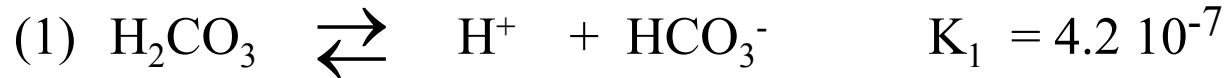
$$\text{Rychlost doleva} = k_r [\text{NO}_2][\text{O}_2]$$

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



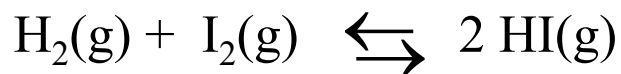
$$K_3 = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

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

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



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
	<b>0.107</b>	<b>0.107</b>	<b>0.786</b>

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

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

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

# 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

# Faktory ovlivňující chemickou rovnováhu

## 1. Koncentrace

Přídavek výchozí látky = tvorba více produktu

Přídavek produktu = rozpad na výchozí látky

Odebírání produktu = rozpad více výchozí látky na produkt

Odebírání výchozí látky = rozpad produktu na výchozí látky

Hodnota  $K$  je konstantní

# Le Chatelierův princip

## 1. Koncentrační efekt



1. Přídavek  $\text{Fe}^{3+}$                       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

# Faktory ovlivňující chemickou rovnováhu

## 2. Tlak (K je konstantní)

A. Přídavek výchozí látky nebo produktu (konstantní objem reakce) Stejně změny jako u koncentrace

B. Změna objemu ( $p V = \text{konst.}$ )

= změna parciálních tlaků všech složek

Reakce bez změny počtu molů plynů – žádný efekt

Reakce s nárůstem počtu molů plynů – snížení tlaku podporuje tvorbu produktů

Reakce s úbytkem počtu molů plynů - zvýšení tlaku podporuje tvorbu produktů

C. Přídavek inertu ( $V = \text{konst.}$ ) = vzrůst celkového tlaku, ale parciální tlaky reagujících složek se nemění = žádný efekt

# Faktory ovlivňující chemickou rovnováhu

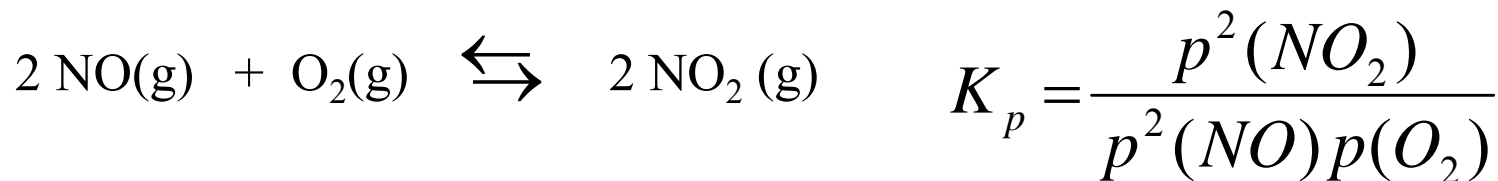
## 3. Objem

A. Změna objemu ( $p \cdot V = \text{konst.}$ ) = změna tlaku

B. Přídavek inertu = vzrůst objemu, celkový tlak je konstantní, parciální tlaky reagujících složek jsou nižší = viz 2B

# Le Chatelierův princip

## 2. Efekt tlaku



Zvýšení tlaku  $\text{NO}_2$

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

# Faktory ovlivňující chemickou rovnováhu

## 4. Teplota

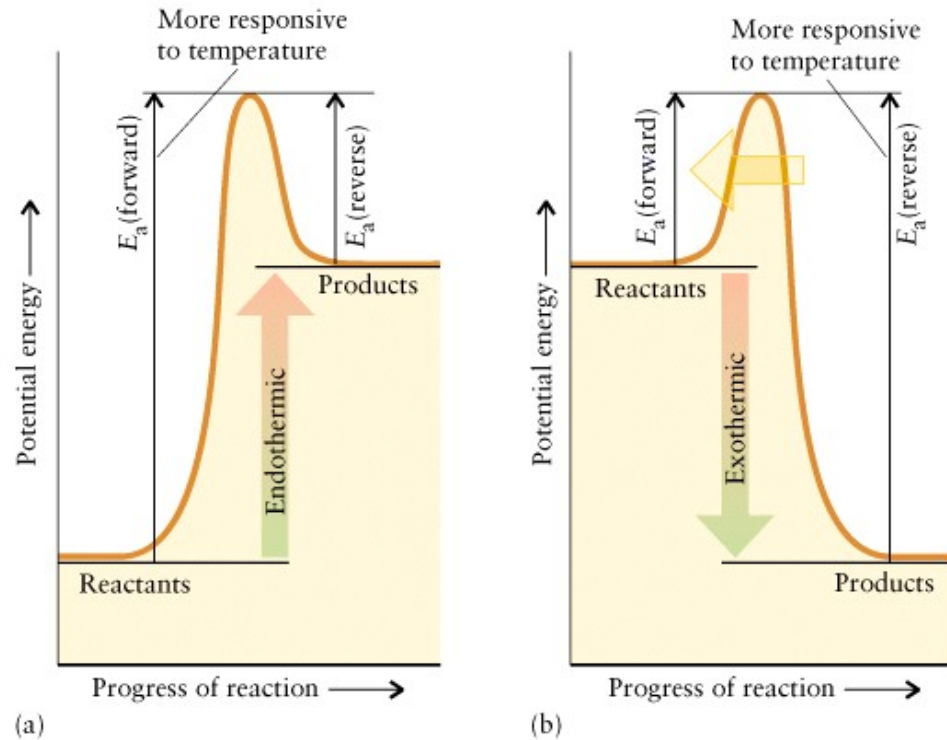
A. Exothermická reakce = teplo je produktem reakce  
Chlazení = odebrání produktu = tvorba více produktu

B. Endothermická reakce = teplo je "výchozí látka"  
Zahřívání = přidavek výchozí látky = tvorba více produktu

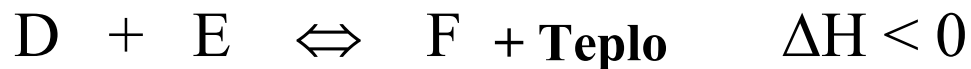
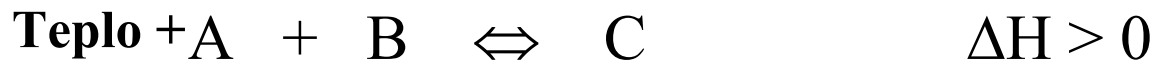


# Le Chatelierův princip

## 4. Efekt teploty



Endothermická reakce –  
K roste s rostoucí T



Exothermická reakce –  
K klesá s rostoucí T