

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:

$$MeCOOEt + OH^-$$

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n$$

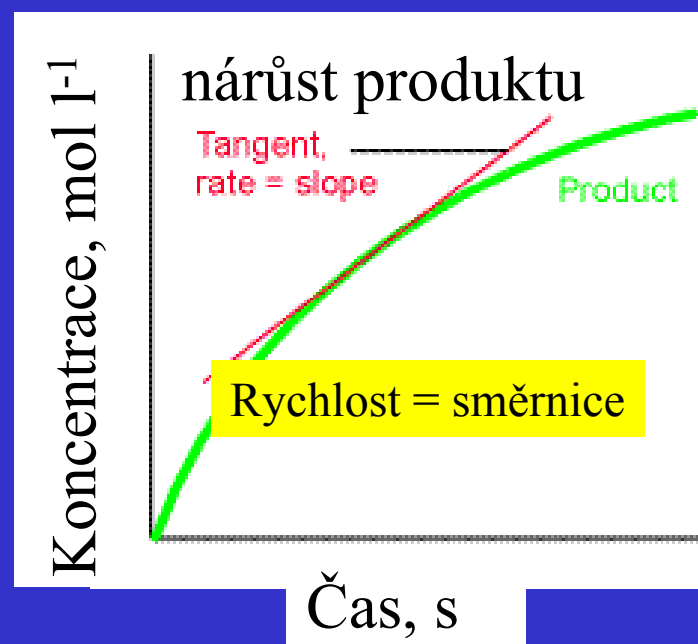
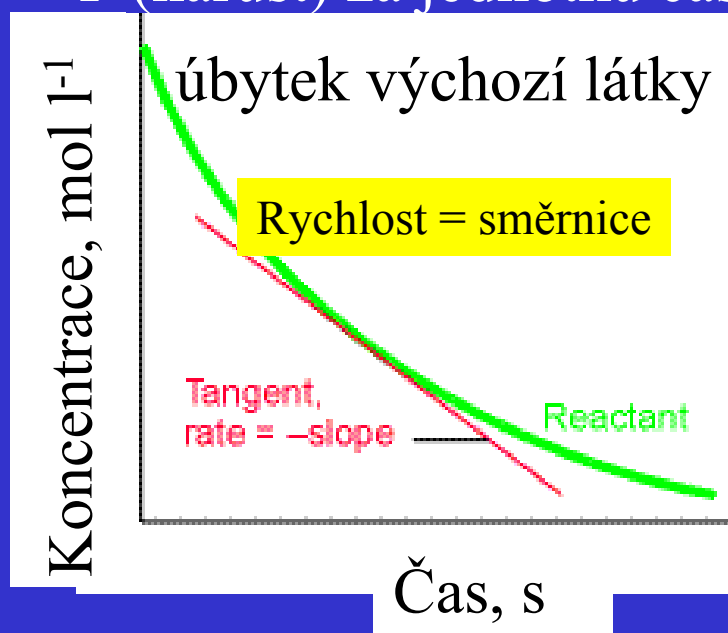
n = řád reakce, k = rychlostní konstanta
empiricky odvodil $k = A \exp(-E/RT)$

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 $-d[R]/dt$ (směrnice)

Okamžitá rychlost tvorby produktu $d[P]/dt$ (směrnice)

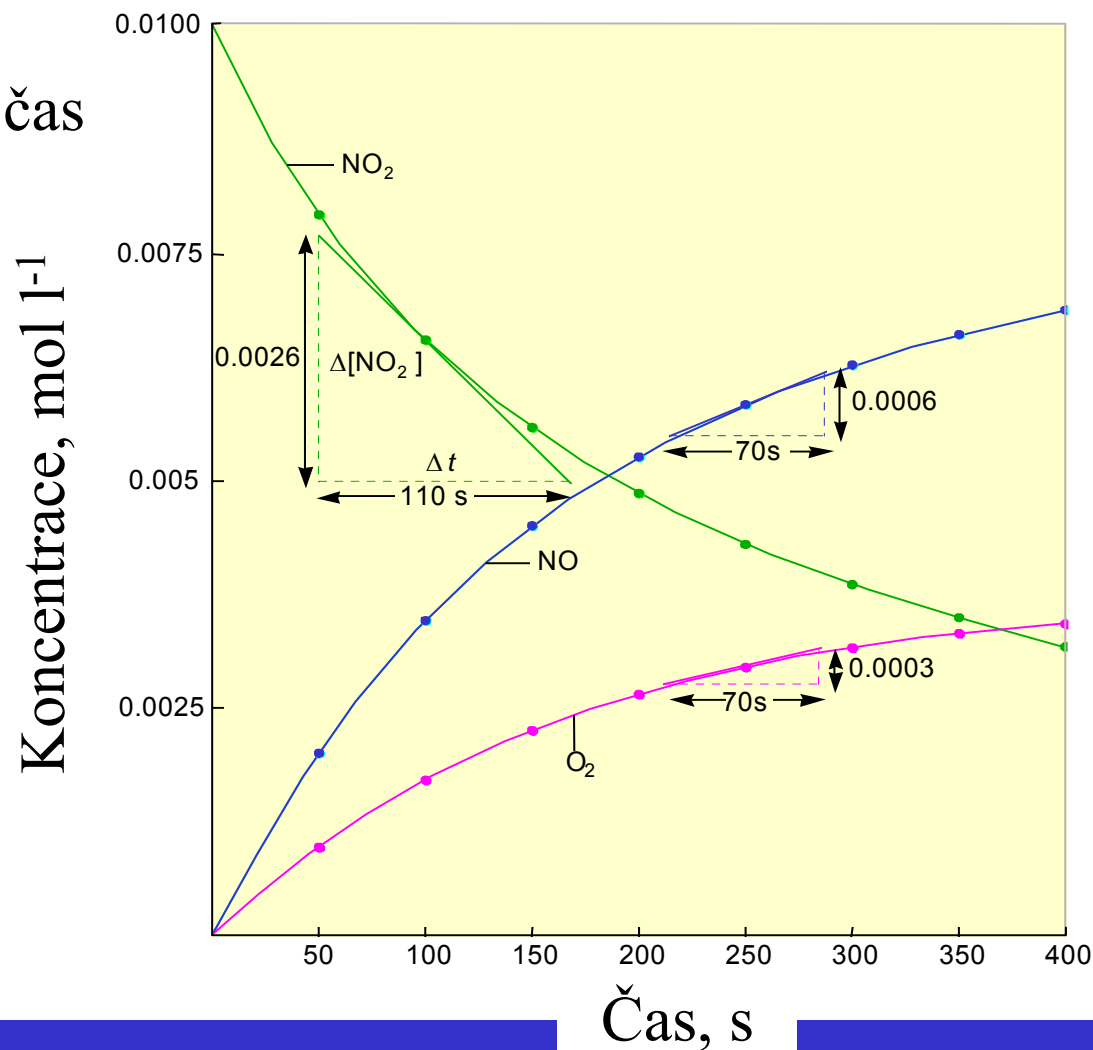
Reakční rychlost s časem klesá, pokles koncentrace reaktantů³

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

Průměrná rychlost
Změna koncentrace za čas

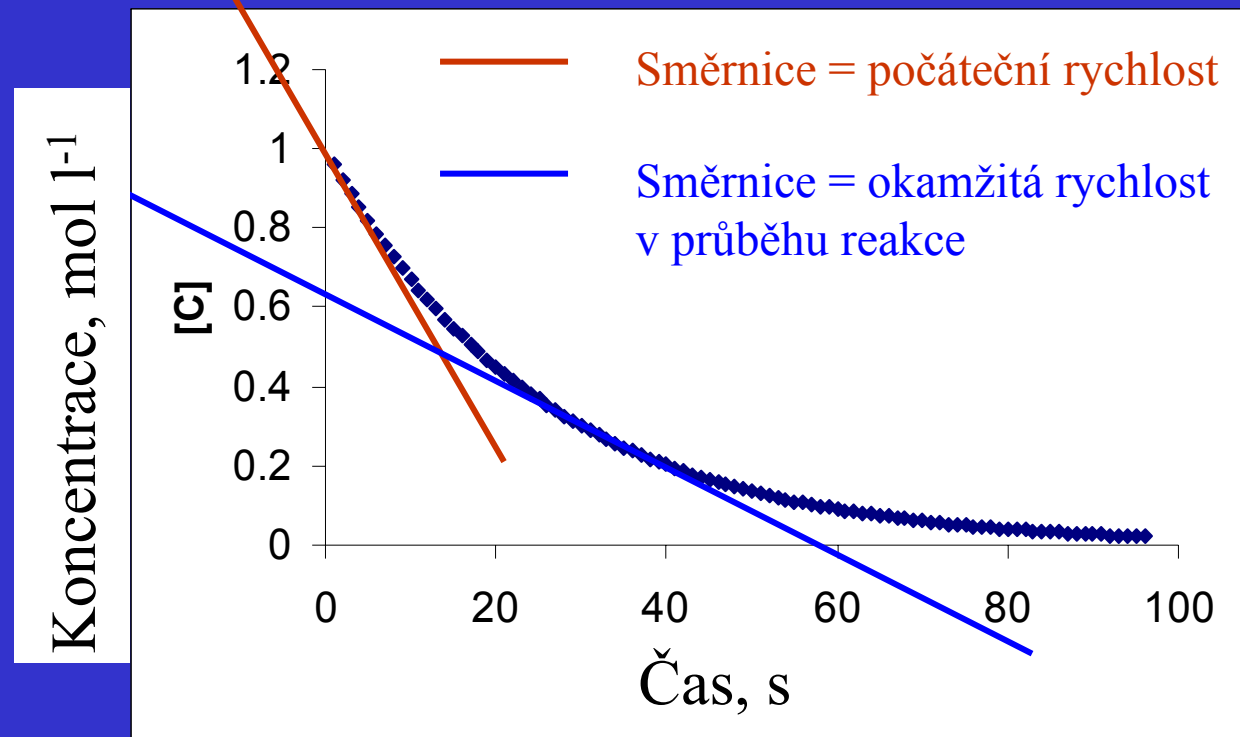
$$\frac{\Delta [A]}{\Delta t}$$

$$\Delta t$$



Počáteční rychlost

Rychlost reakce v čase $t = 0$



Jednotky reakční rychlosti vždy

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

Vyjádření reakční rychlosti

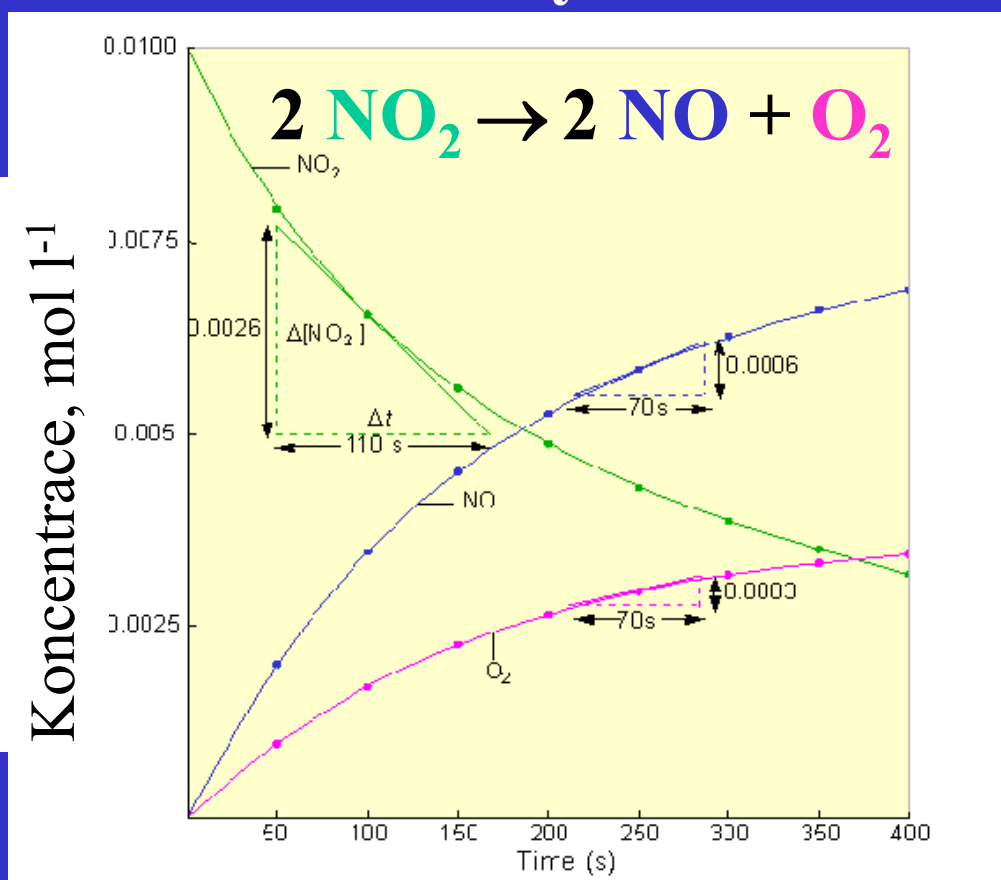


$$\text{Rychlost} = \frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt}$$

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



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



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



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

Vlivy na 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**

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

Závislost reakční rychlosti na koncentraci

Rychlost reakce vzrůstá při zvýšení koncentrace reaktantů



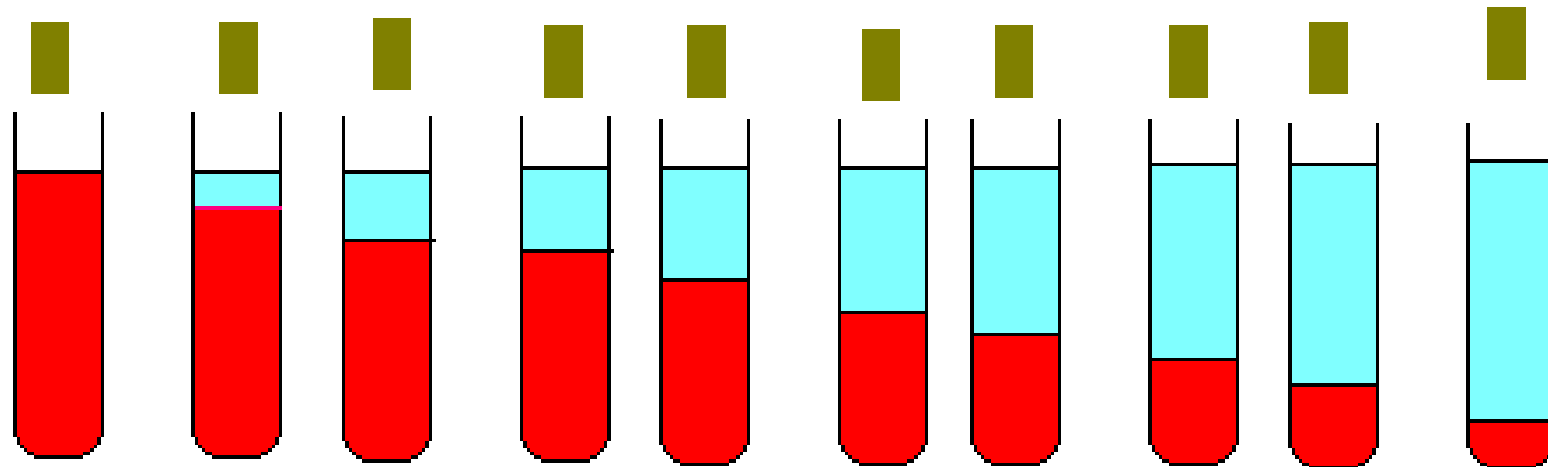
Kyselina



Voda



Mg páska



1777 Wenzel

Rychlost reakce klesá

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

Kinetická (rychlostní) rovnice



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

m, n = řád reakce, nesouvisí se stechiometrickými koeficienty

řád reakce může být 0, zlomek, záporný

řád reakce = **výsledek experimentálního měření**

Řád reakce závisí na MECHANIZMU reakce

Reakční rychlost = $k [\text{Br}^-] [\text{BrO}_3^-] [\text{H}^+]$



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

k - nezávisí na koncentraci

k - závisí na teplotě (Arrheniova rovnice)

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

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

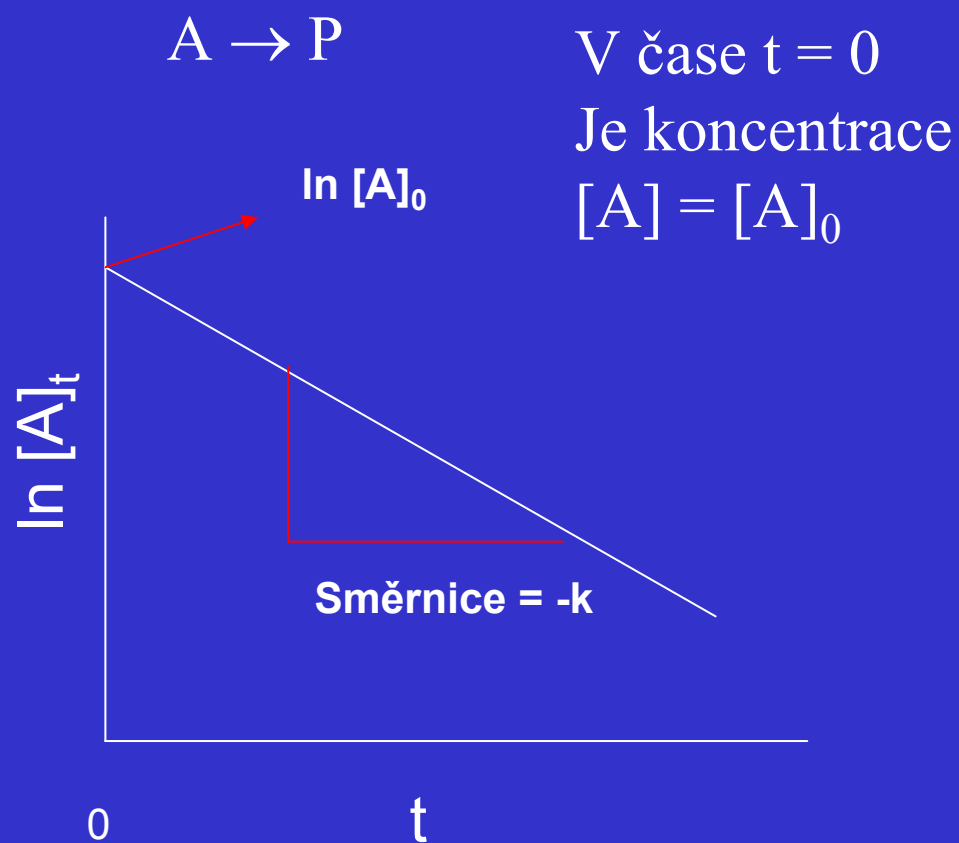
$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 = k[A]$$

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

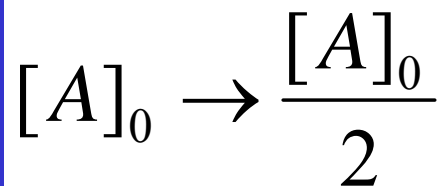
$$\int \frac{d[A]}{[A]} = -k \int dt$$

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

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

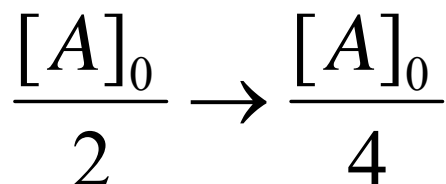


Reakce prvního řádu
Přímka ln[A] versus t

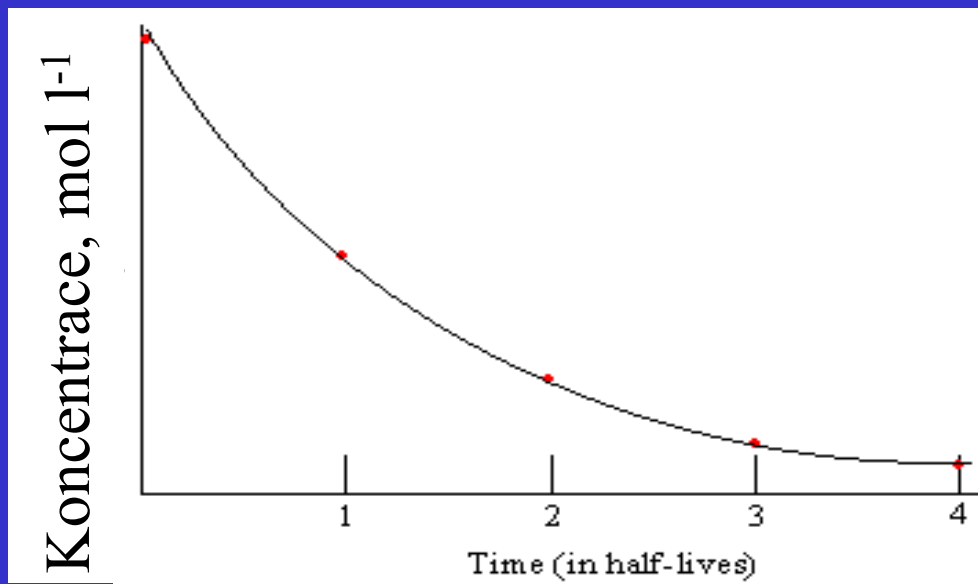


Poločas reakce $t_{1/2}$

V čase $t = t_{1/2}$ klesne výchozí koncentrace na polovinu



$$[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2}$$

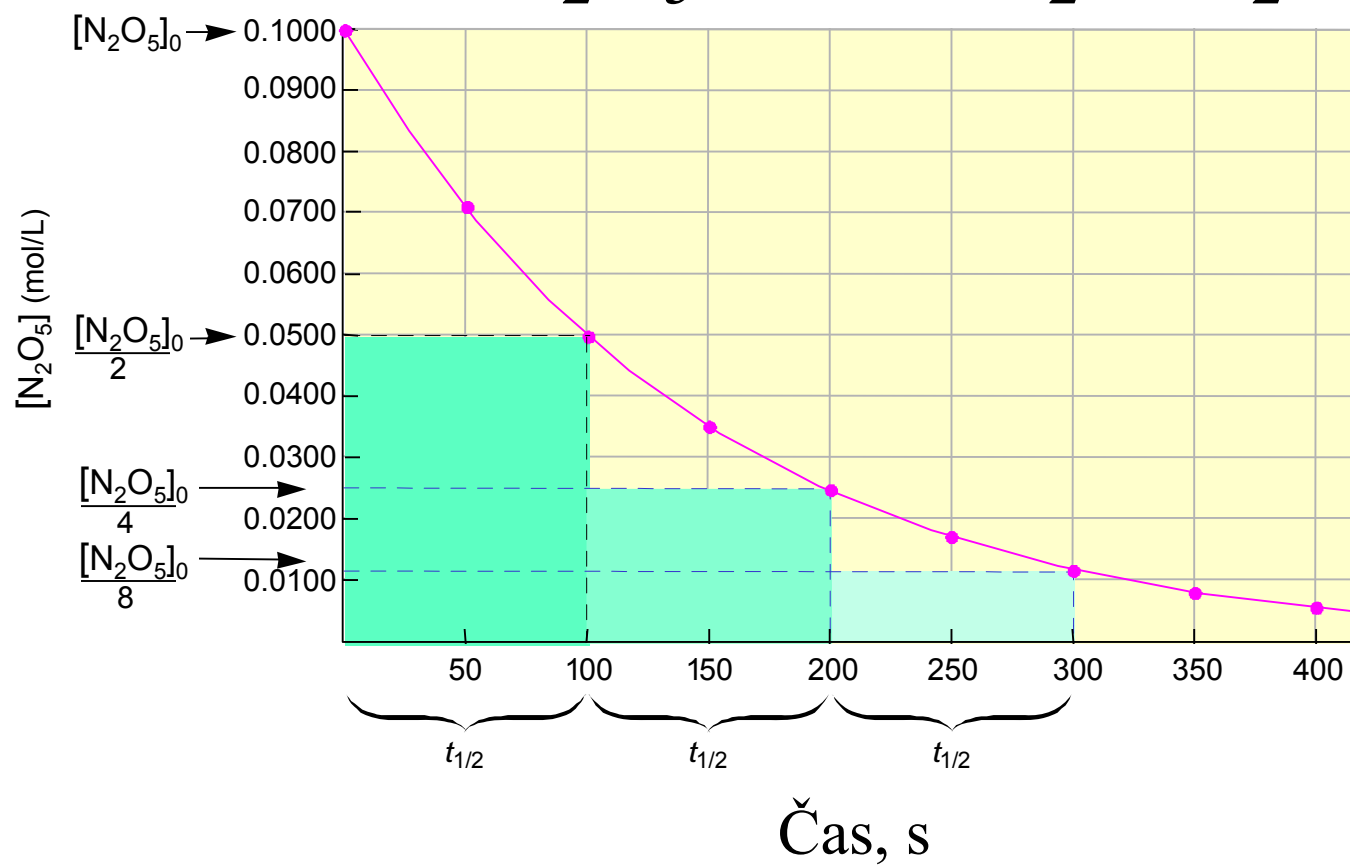


$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln \frac{\frac{1}{2}[A]_0}{[A]_0} = -kt_{1/2}$$

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

Poločas reakce $t_{1/2}$





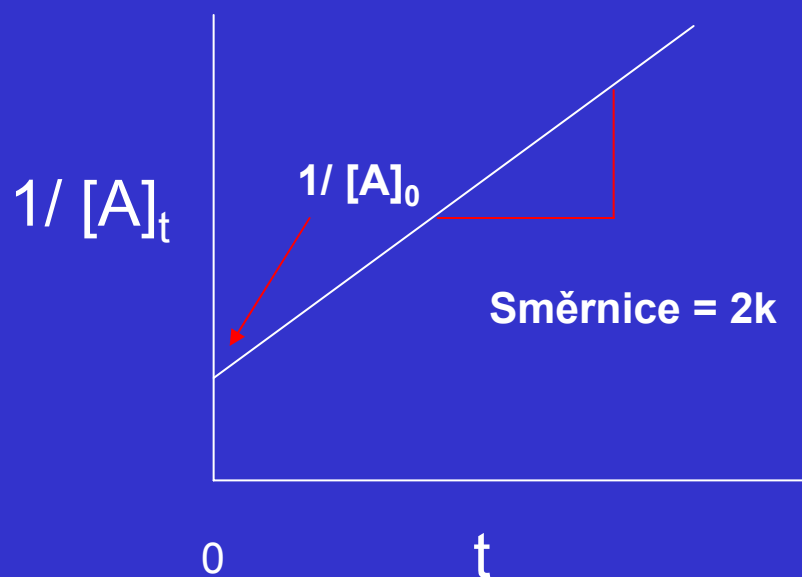
Reakce druhého řádu

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

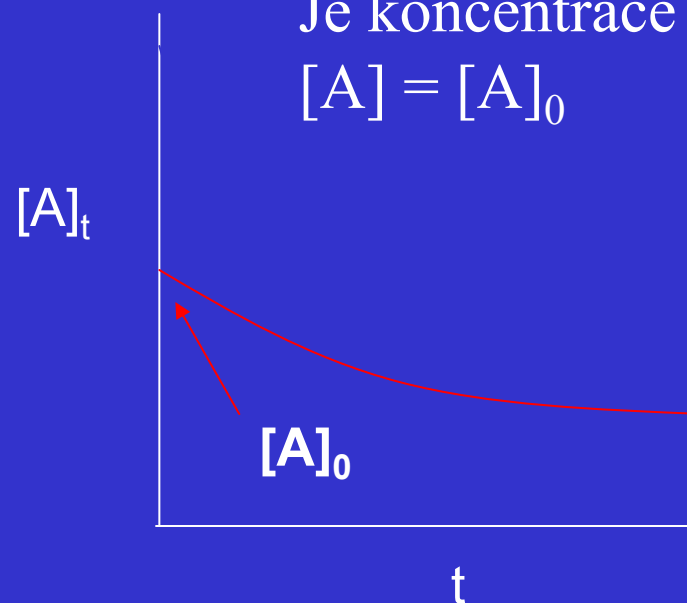
$$d[A]/[A]^2 = -2kdt$$

Po integraci

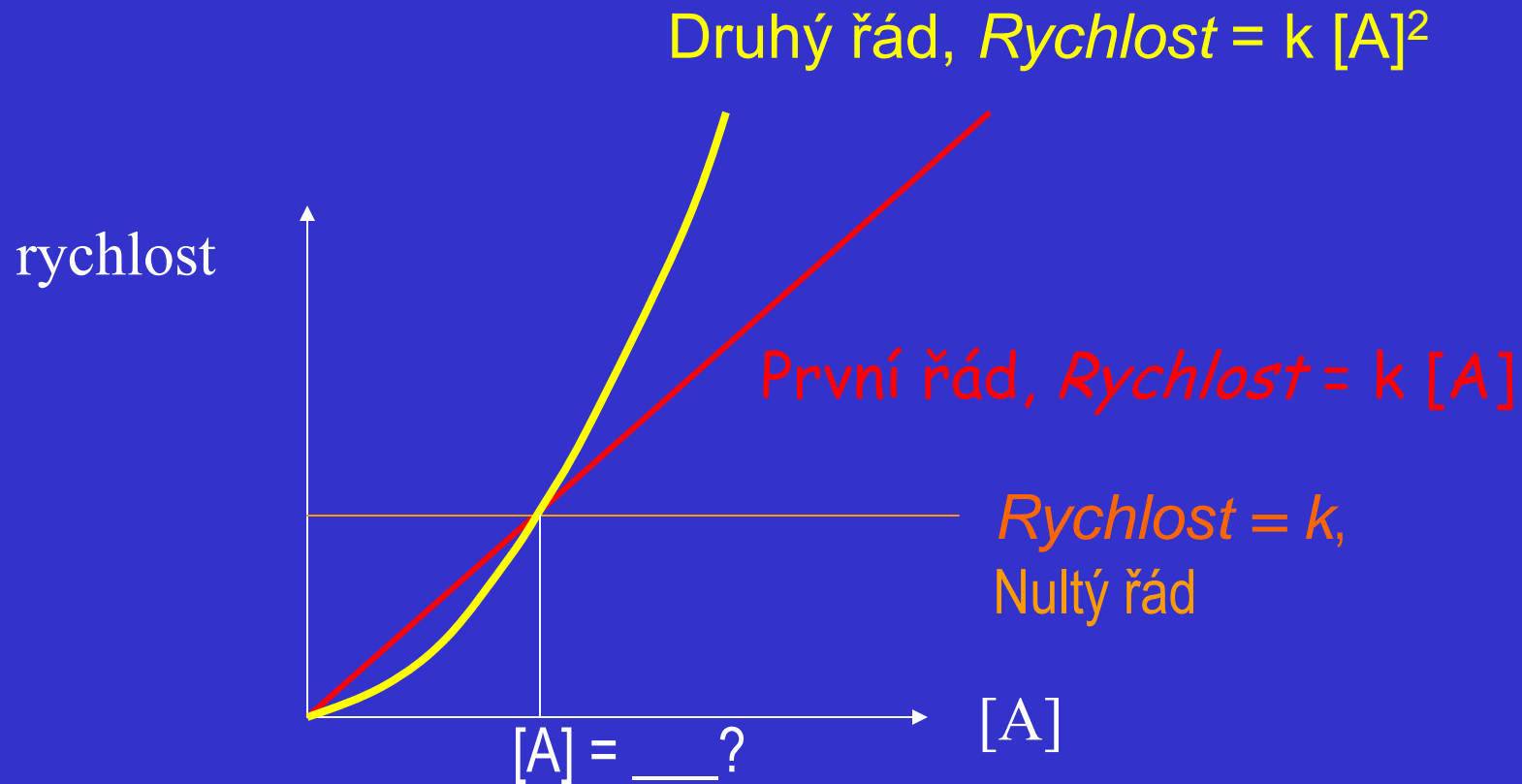
$$-1/[A] + 1/[A]_0 = -2kt$$



V čase $t = 0$
Je koncentrace
 $[A] = [A]_0$



Reakční rychlost



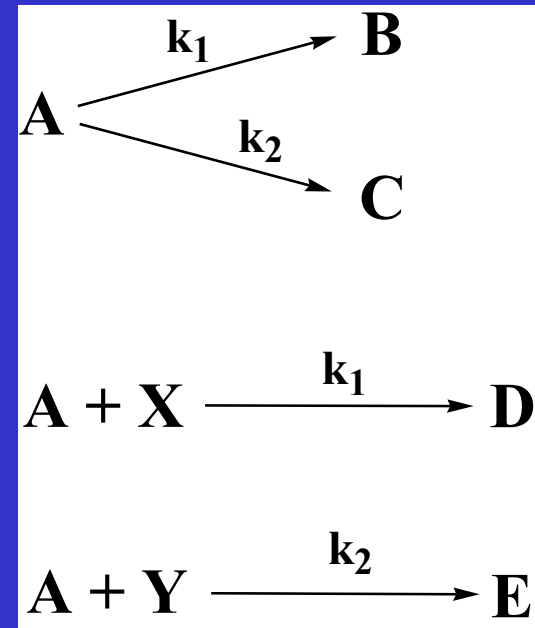
Simultánní reakce

Bočné

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

Zvratné

Následné



Následné reakce



Úbytek A

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

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

Vznik B z A

Úbytek B \rightarrow C

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

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

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

Vznik C z B

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

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

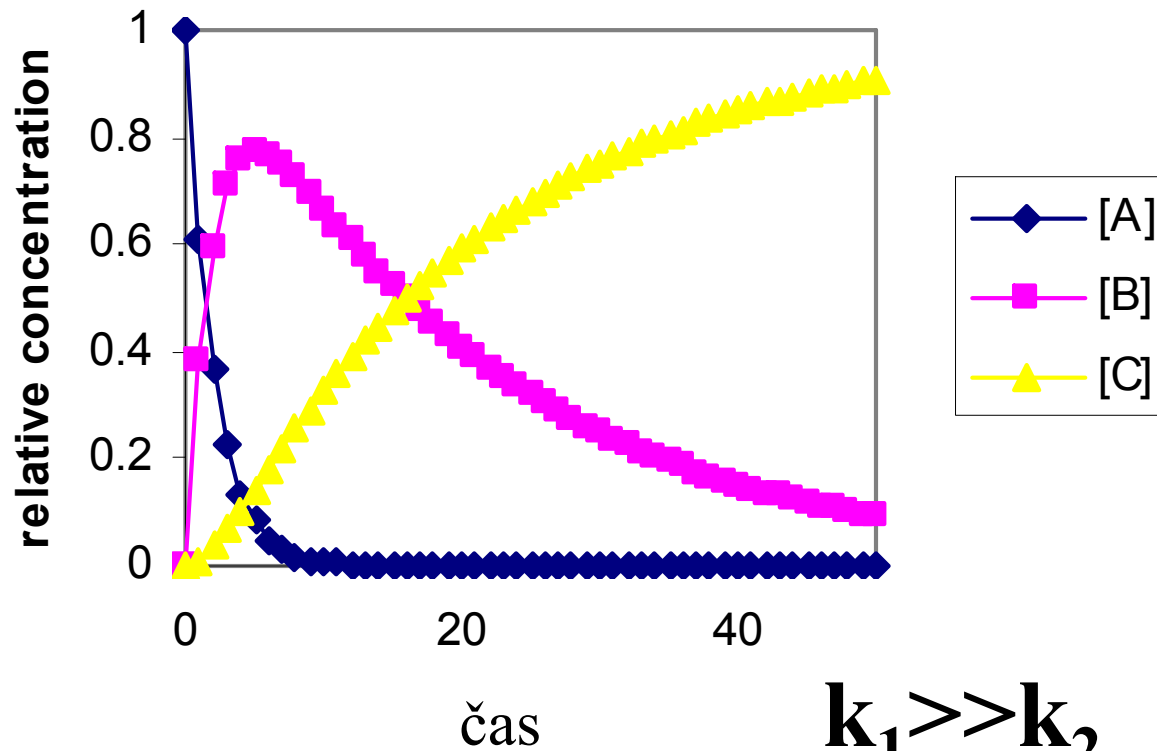
$$[C] = [A]_0 \left(1 + \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right)$$

$[A]_0$



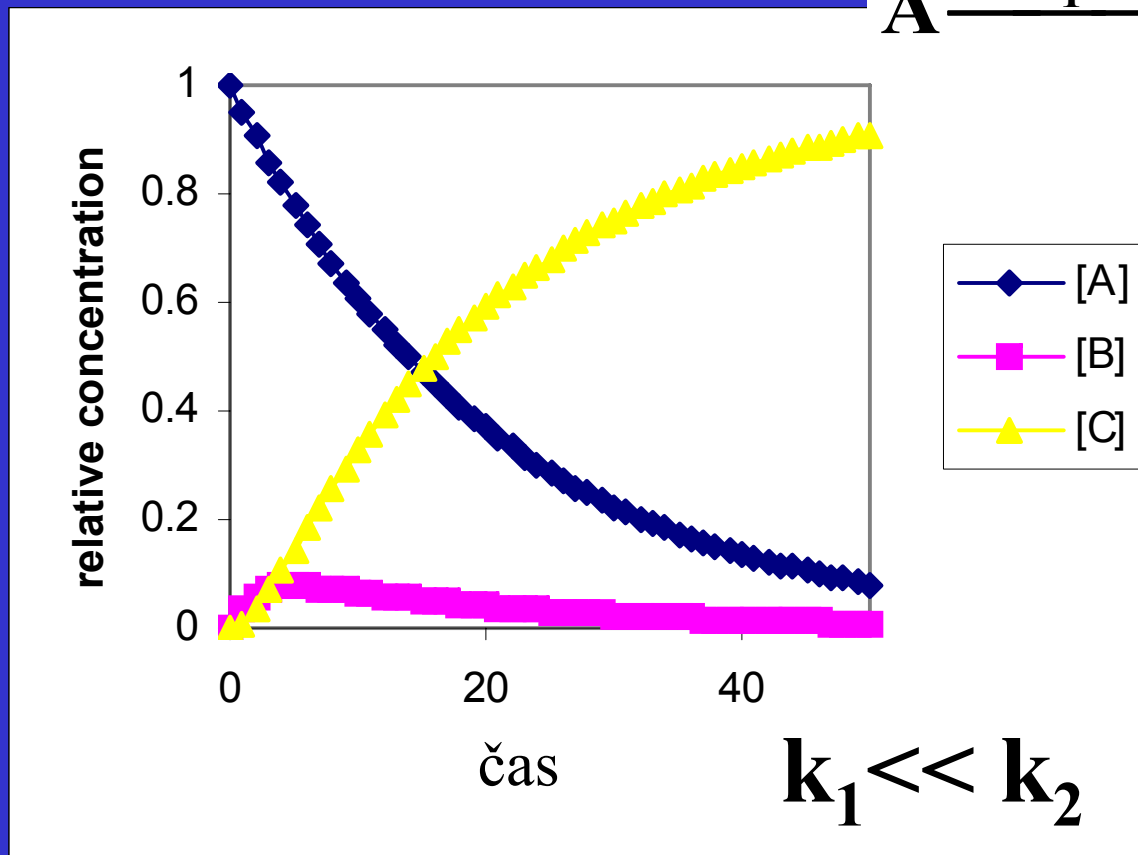
Následné reakce

Druhá reakce pomalá = určuje rychlost = nejpomalejší krok



Následné reakce

První reakce pomalá = určuje rychlost = stacionární stav

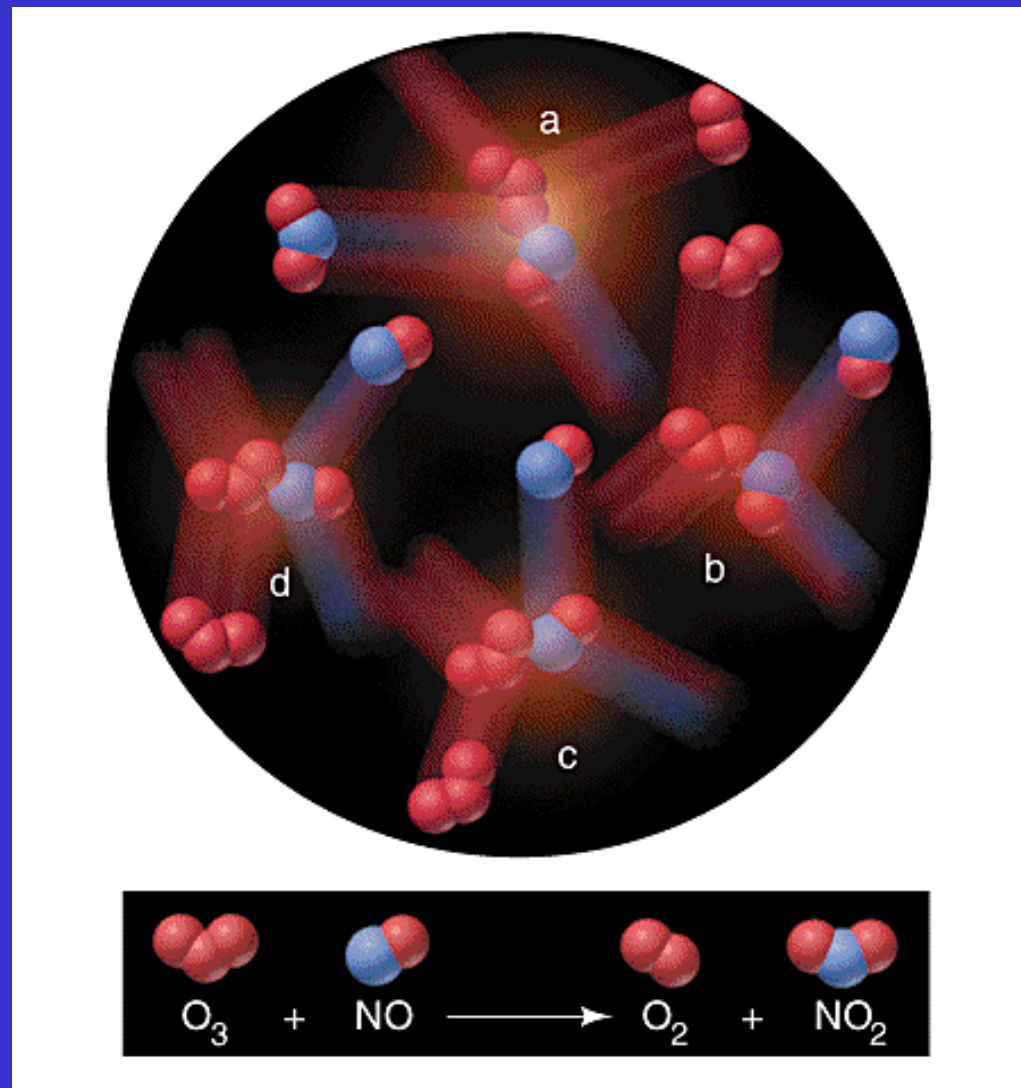


[B] = malá

a přibližně
konstantní

$d[B]/dt = 0$

Srážková teorie reakční rychlosti



Srážková teorie reakční rychlosti

Rychlostní konstanta k

Jen srážky se správnou orientací vedou k reakci = vzniku produktů

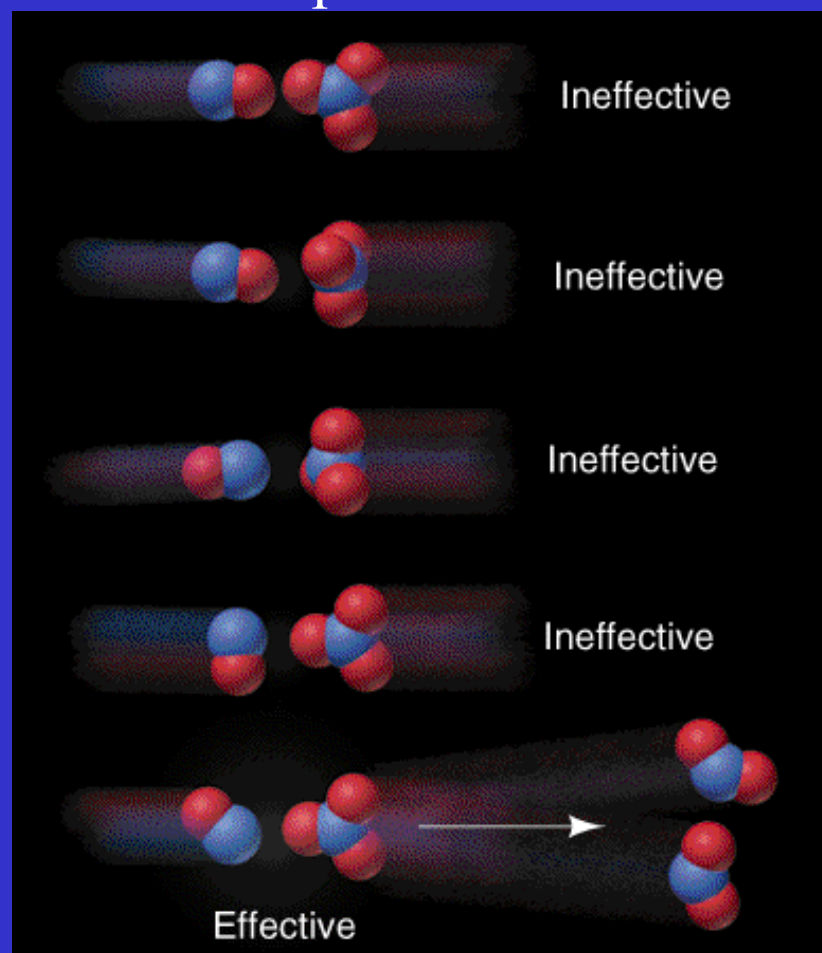
$$k = p f Z$$

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

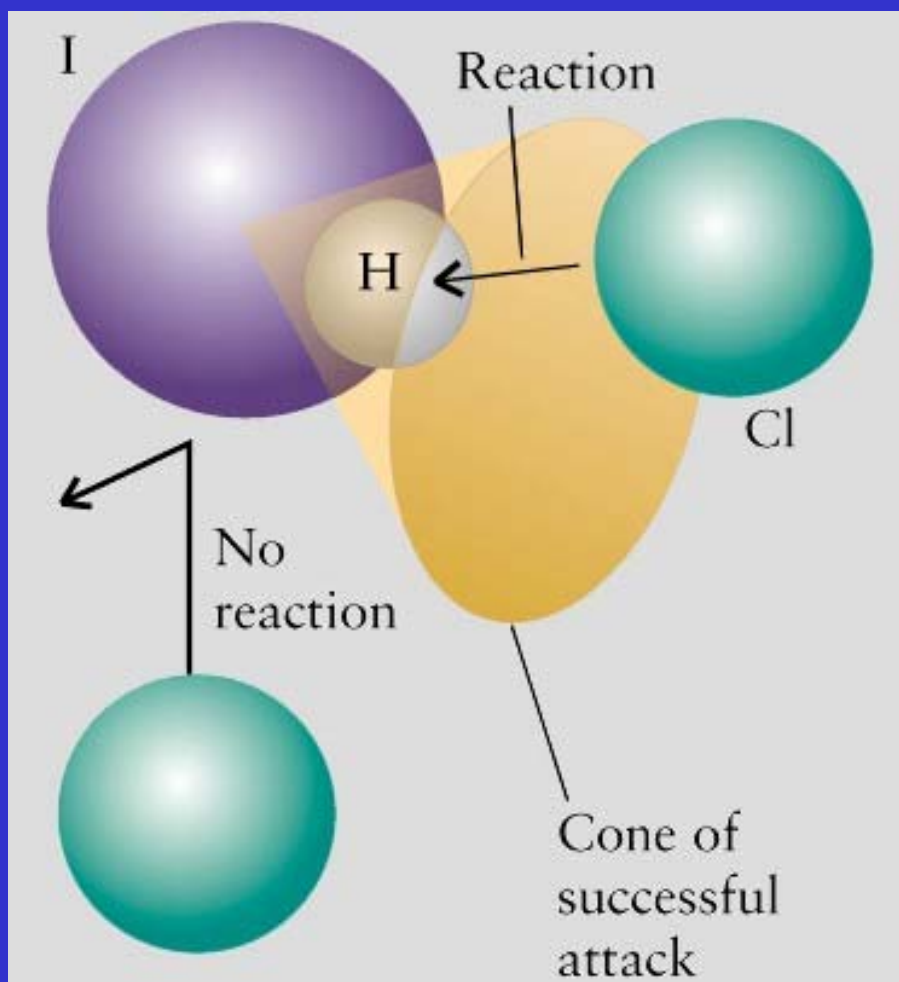
Z = četnost srážek

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)

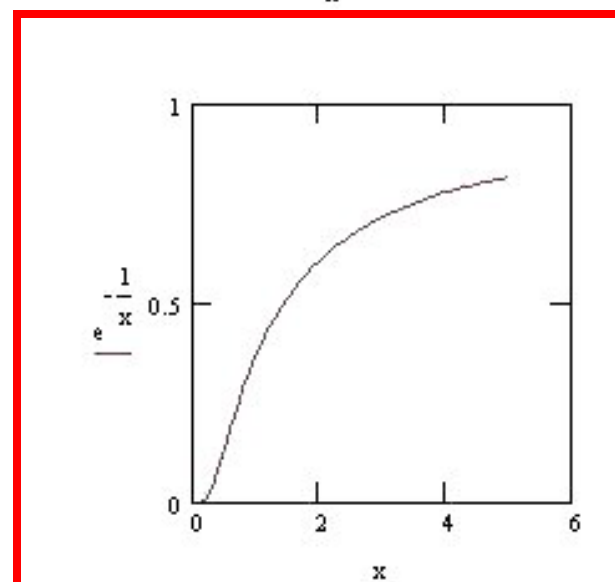
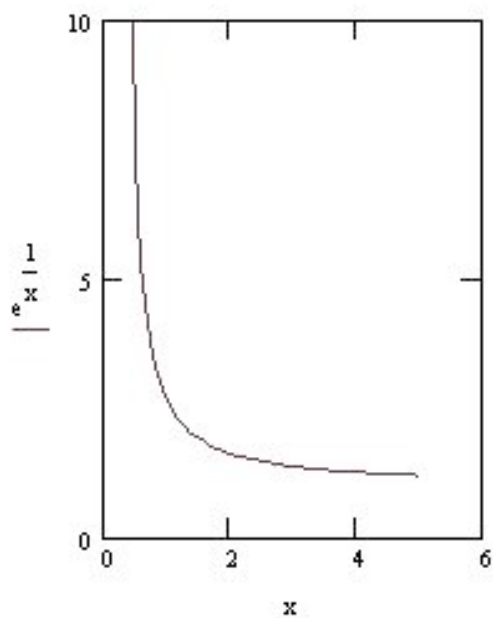
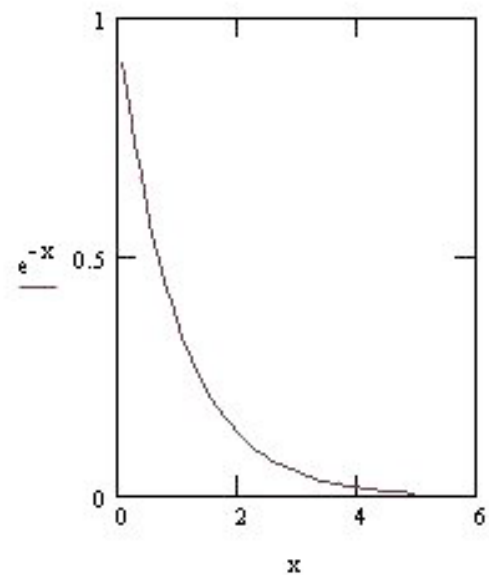
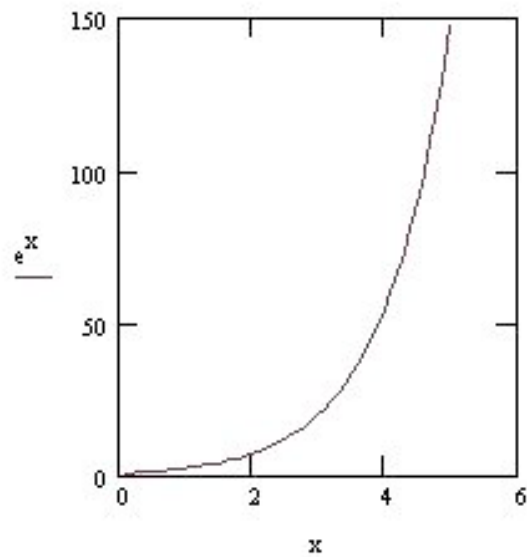
k = rychlostní konstanta

A = frekvenční faktor, frekvence kolizí a orientace molekul

E_a = aktivační energie

T = teplota

R = plynová konstanta



S rostoucí teplotou roste rychlost

Arrheniova rovnice

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

Linearizace

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

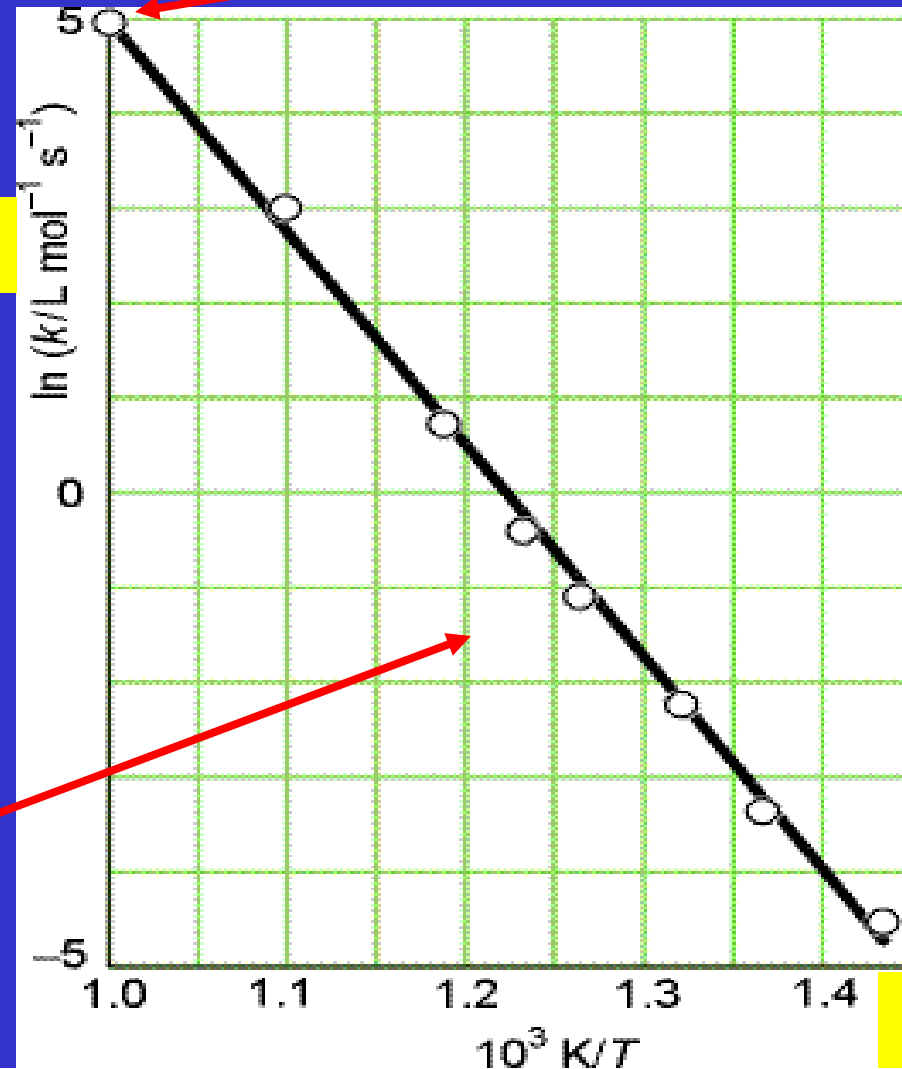
$$\ln k = (-E_a/R)(1/T) + \ln A$$

Rovnice přímky

$$Y = a X + b$$

$$\text{Směrnice } a = (-E_a/R)$$

Úsek na y $b = \ln A$

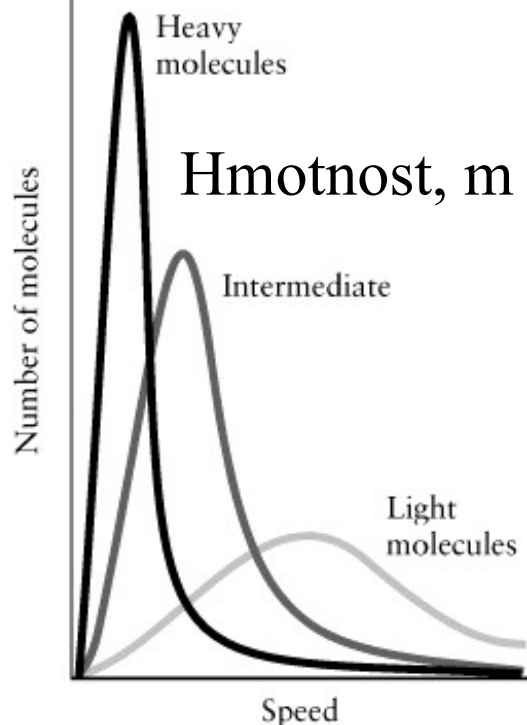


1/T

Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí

Počet molekul s rychlostí v

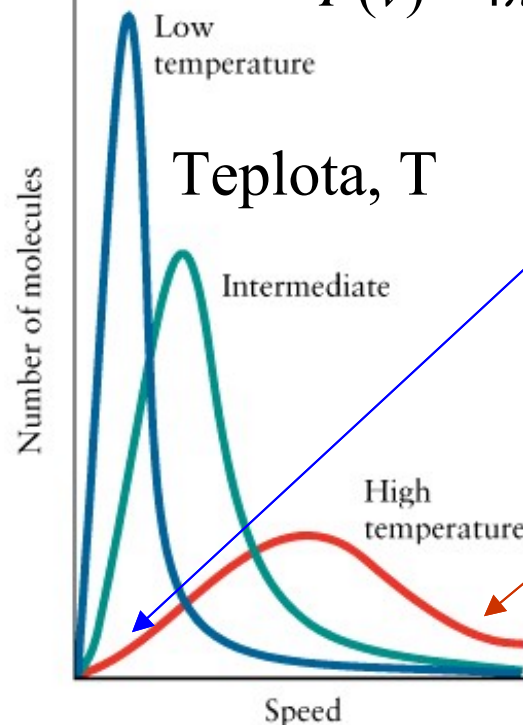
$P(v)$



(a)

Rychlost molekul, v

$P(v)$



(b)

Rychlost molekul, v

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

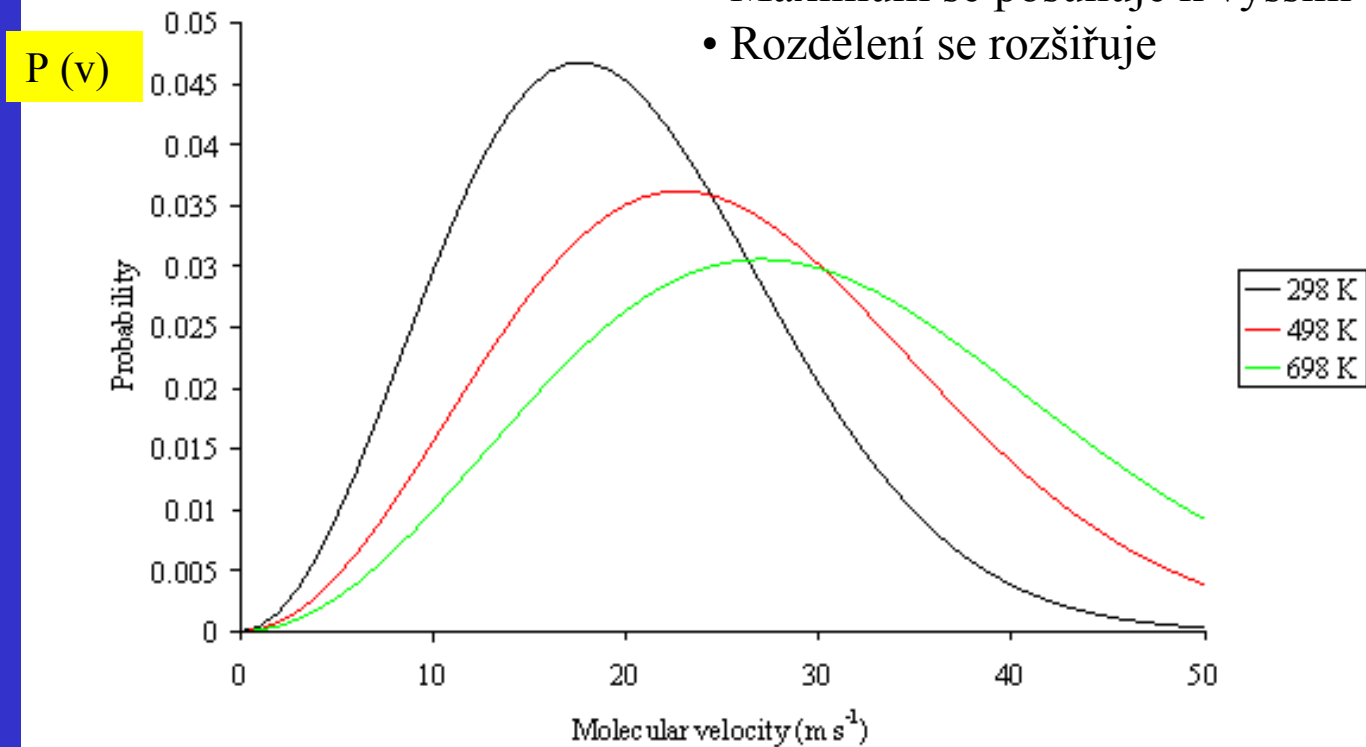
Pomalé molekuly

Rychlé molekuly

Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí

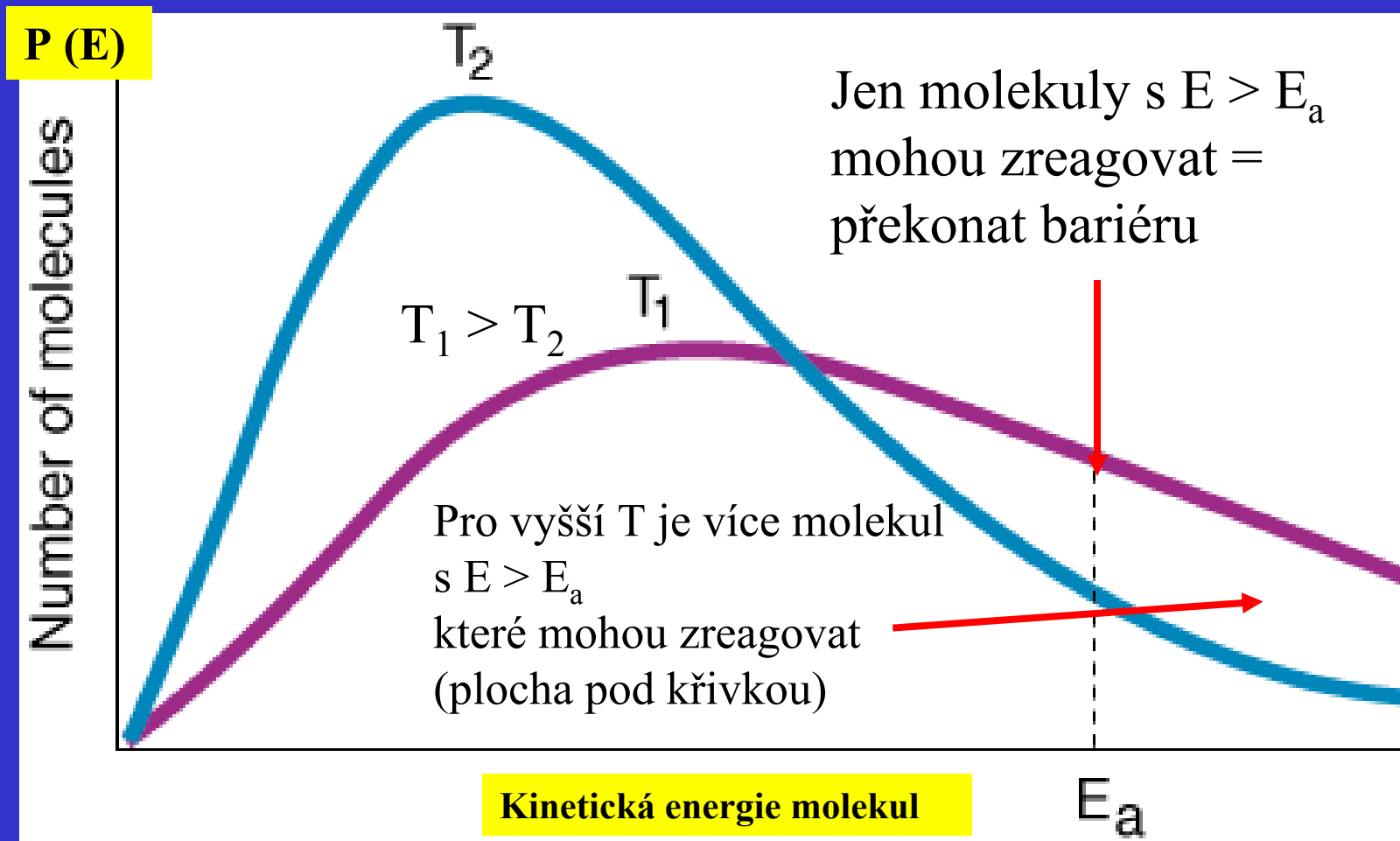
S rostoucí teplotou

- Maximum se posunuje k vyšším v
- Rozdělení se rozšiřuje



Rychlost molekul, v

Aktivační energie, E_a



Aktivační energie, E_a

Aktivační energie E_a

E_a je vždy kladná

Vyšší E_a znamená pomalejší reakci

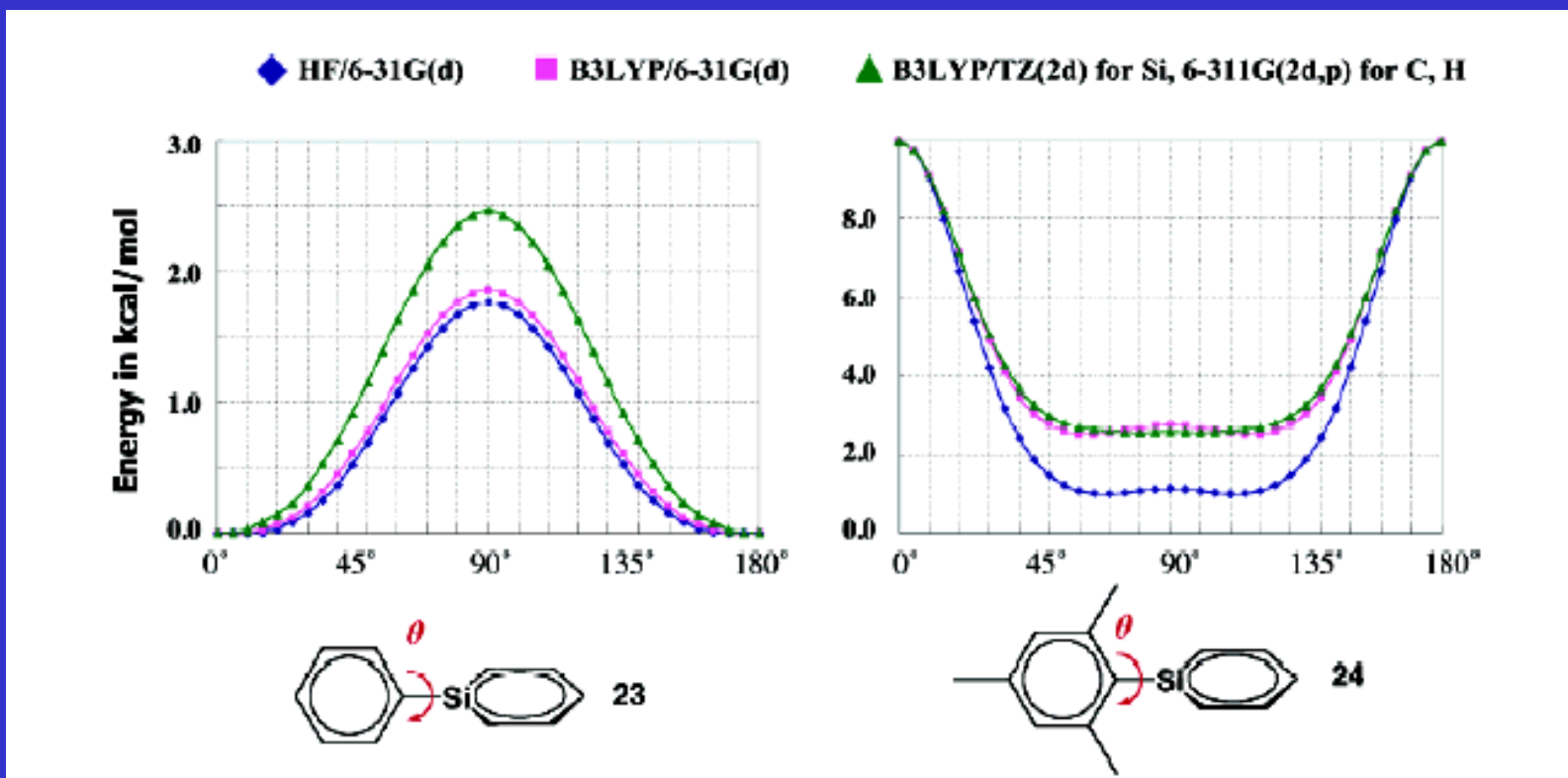
E_a nezávisí na T

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 – reakční koordináta

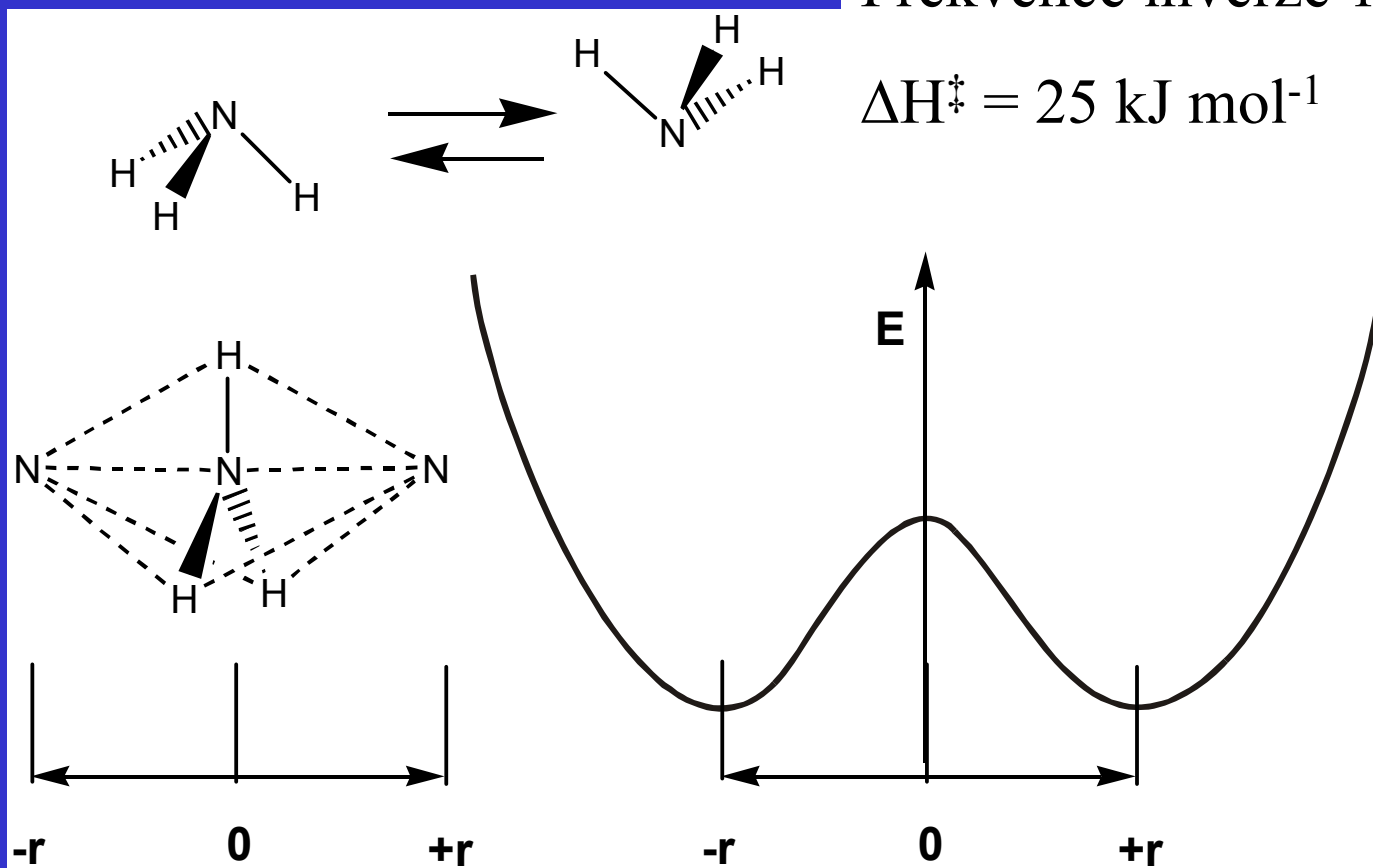
Reakční koordináta = parametr (soubor souřadnic), který ukazuje, jak je reakce daleko od reaktantů k produktům, cestou nejmenší energie



Reakční koordináta pro inverzi NH₃

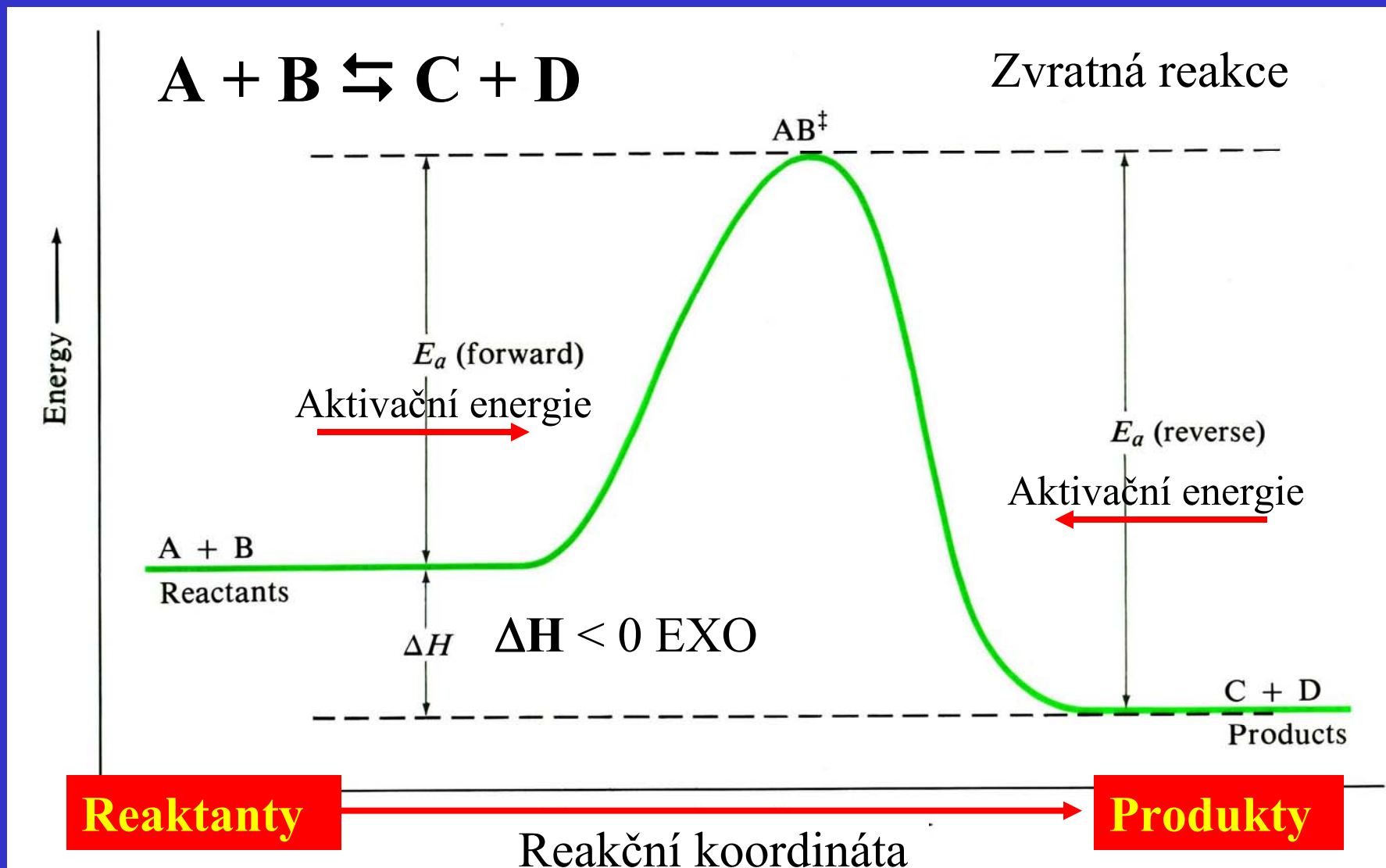
Frekvence inverze 10^{10} s^{-1}

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



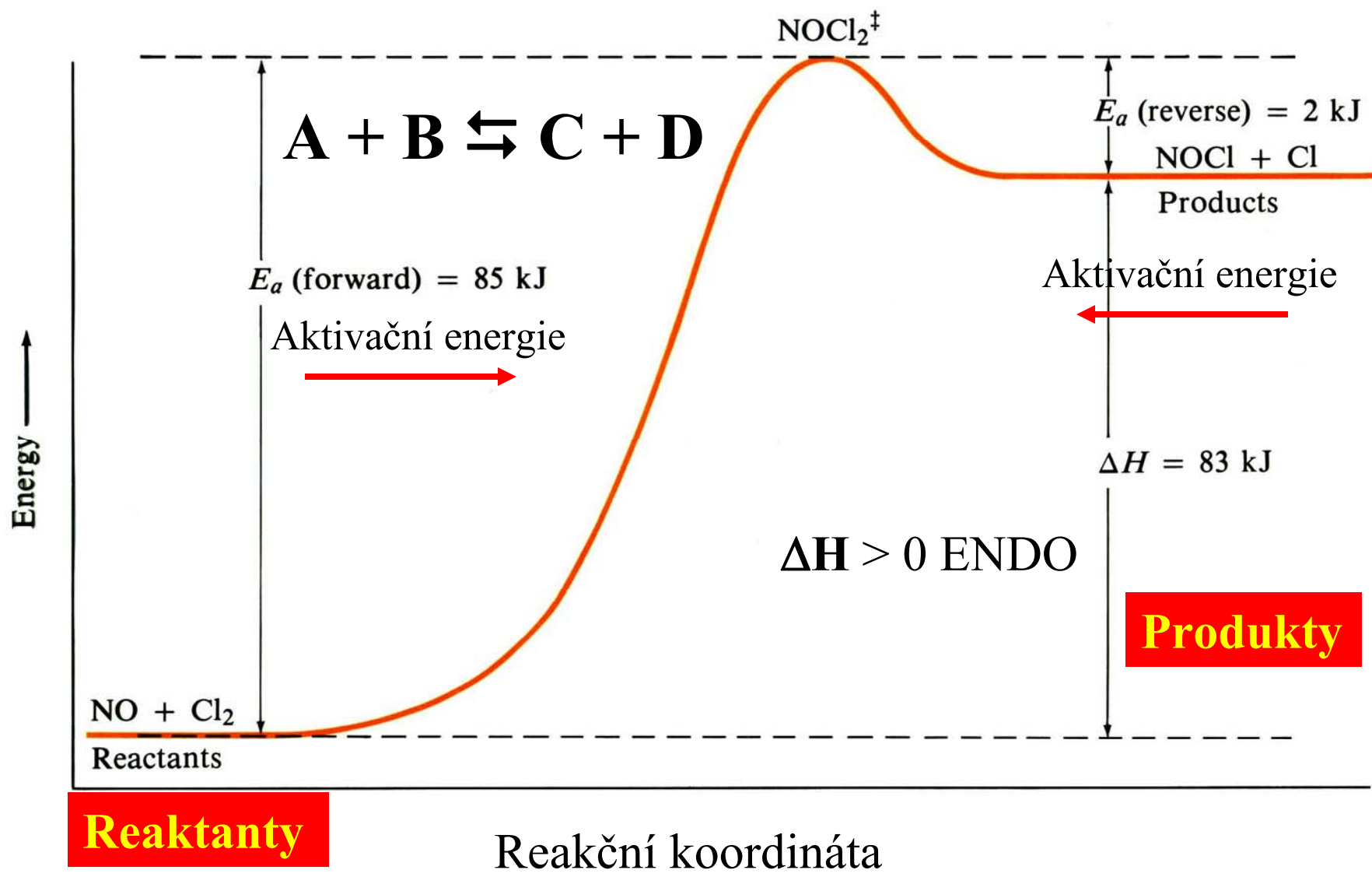
Reakční koordináta

Reakční profil



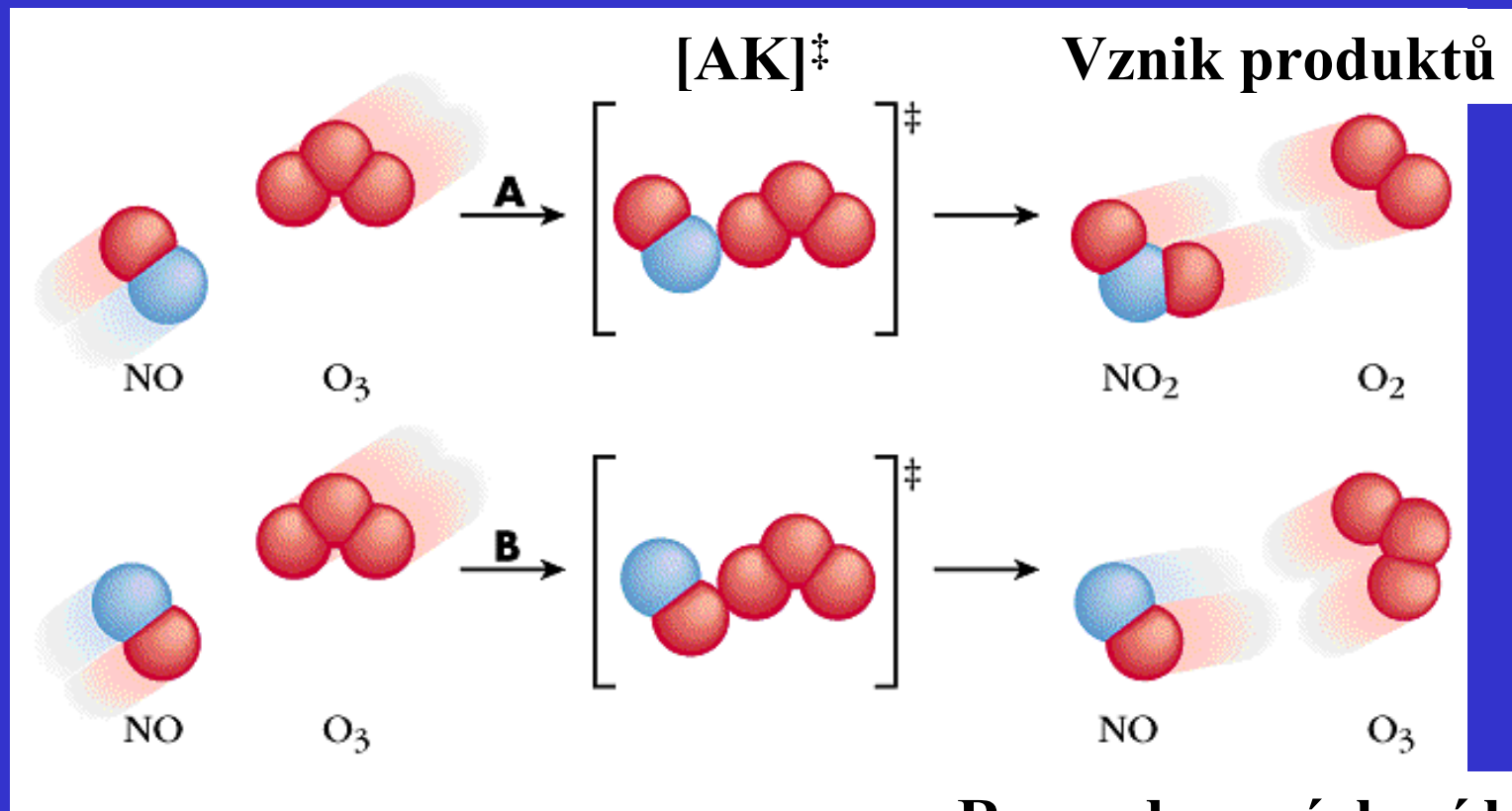
Exothermická reakce

Reakční profil



Endothermická reakce

Teorie aktivovaného komplexu (AK)



Teorie aktivovaného komplexu (AK)



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

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

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

t = transmisní faktor (= 1)
 f = frekvence rozpadu AK

Eyringova rovnice

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

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

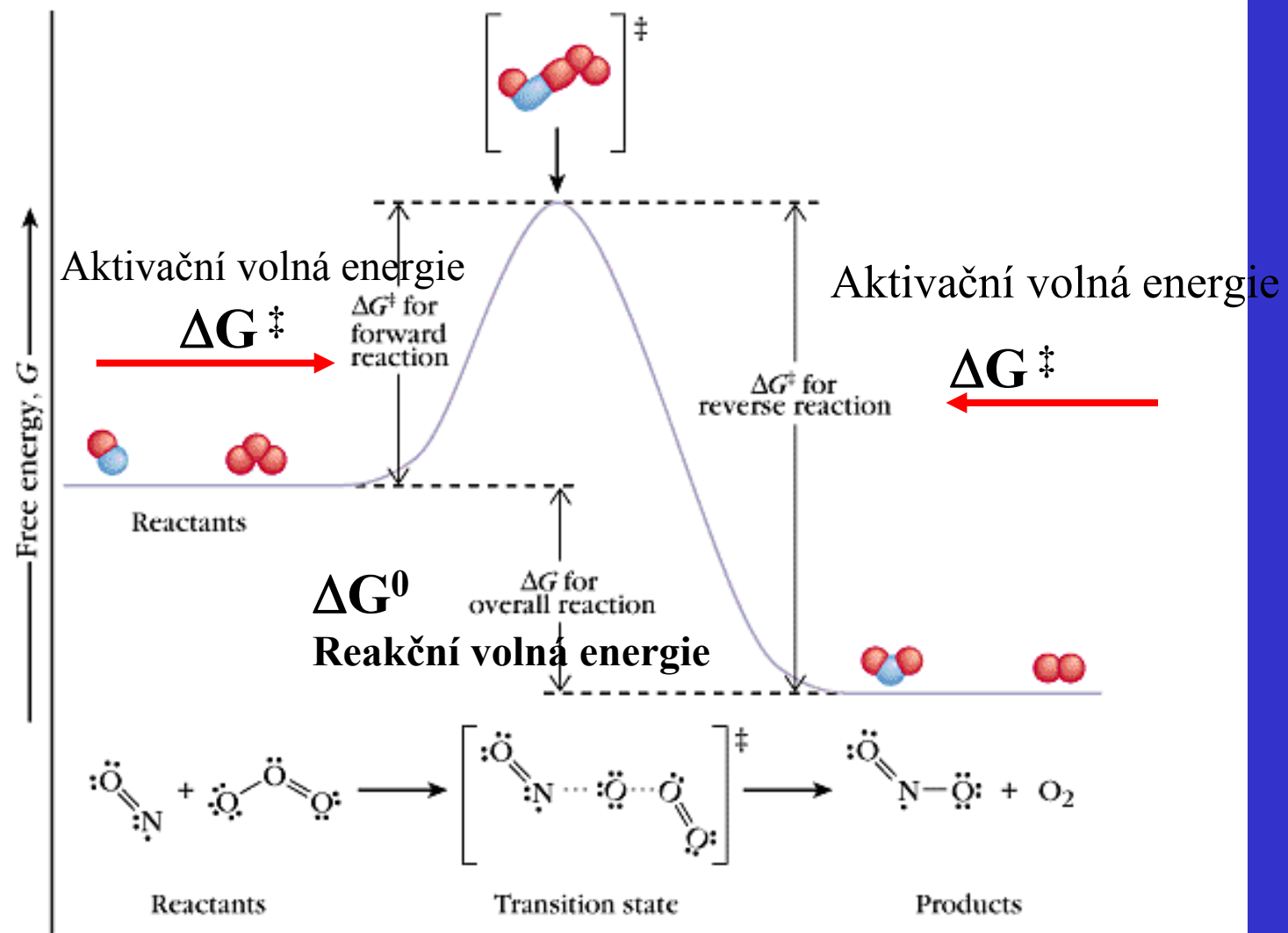
dosadíme: $\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger$

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

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

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

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



Reaktanty

Reakční koordináta

Produkty

Reakční mechanismus

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

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

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 = soubor elementárních kroků

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*

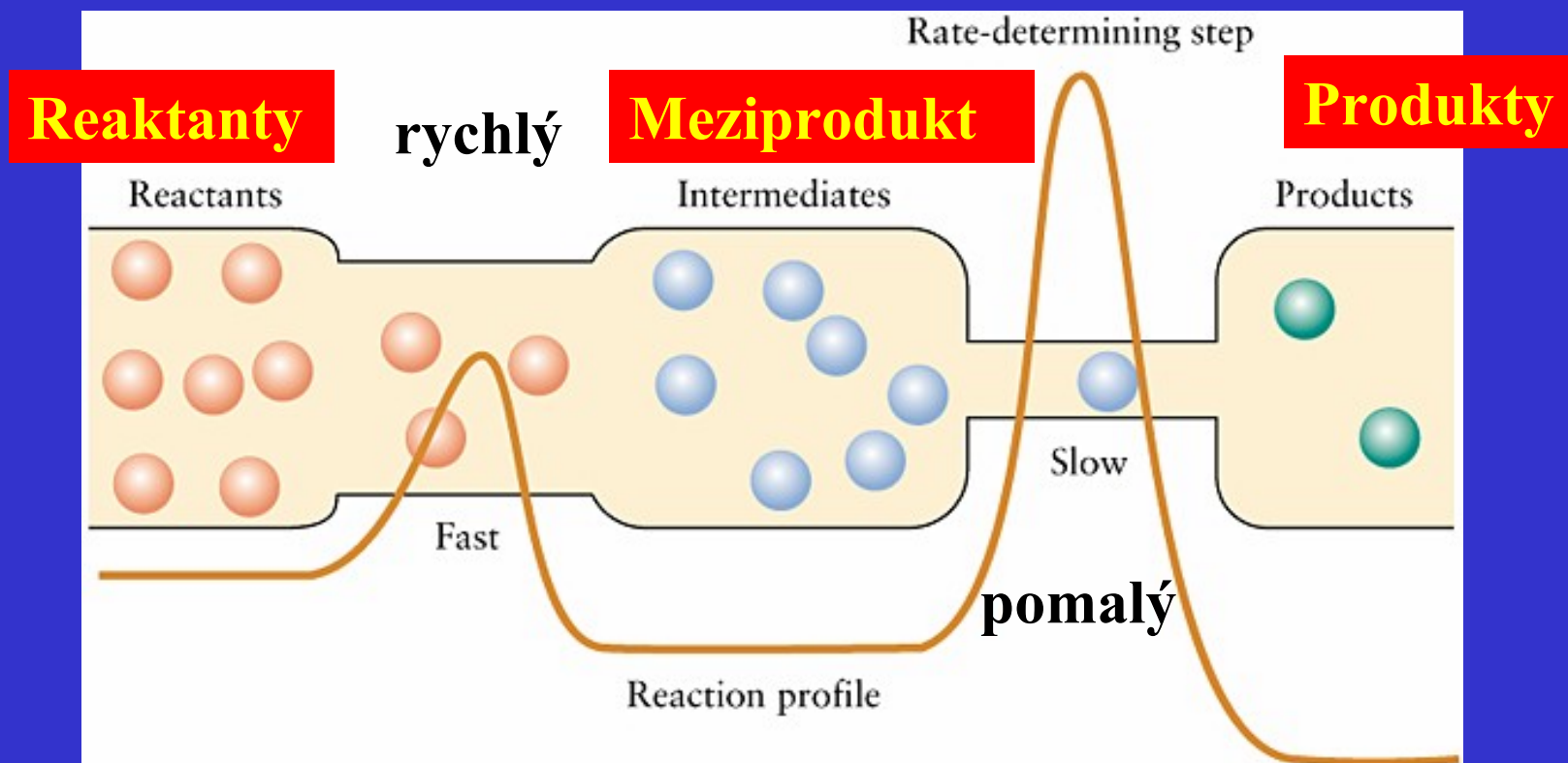
Rychlostní rovnice = Rychlost = $k[\text{NO}]^2$

Rychlostní rovnice vyplývá z **nejpomalejšího** kroku mechanismu

Součet elementárních rovnic dává celkovou rovnici

Krok určující rychlost reakce

Krok určující rychlost reakce = nejpomalejší krok mechanismu



Reakční mechanismus pro CH₄ a Cl₂



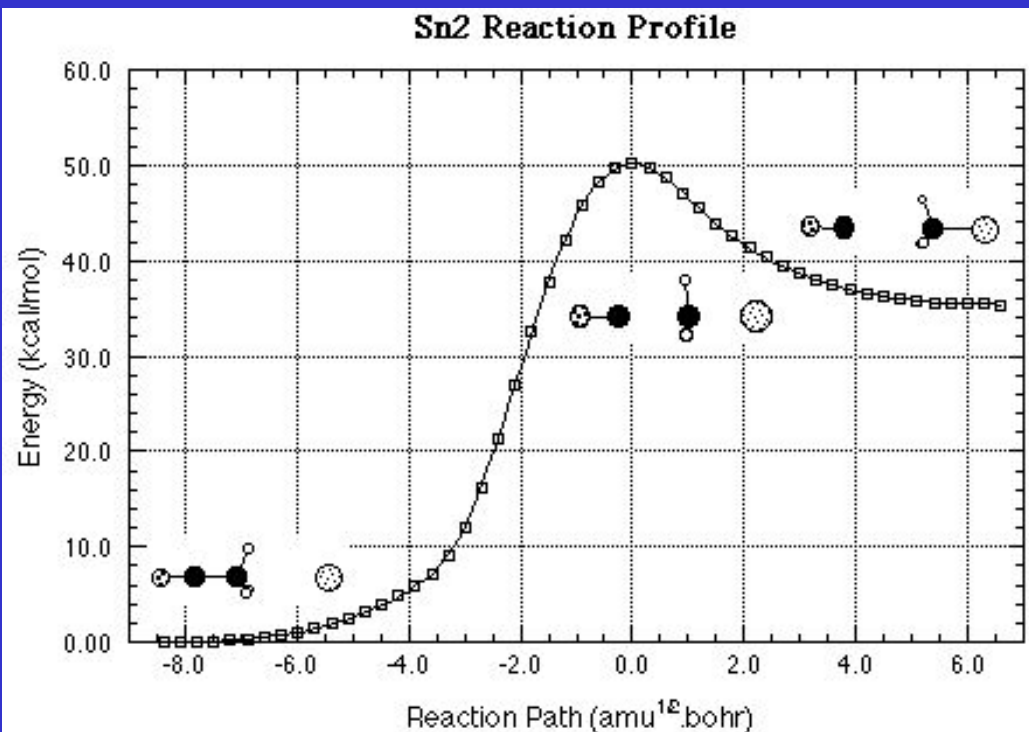
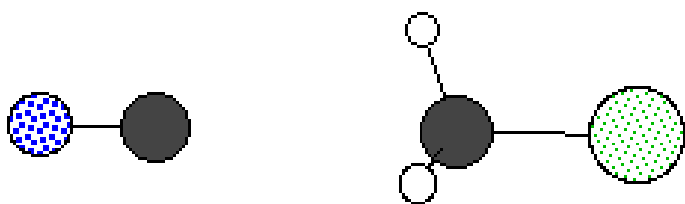
atd.....

Reakční mechanismus S_N2

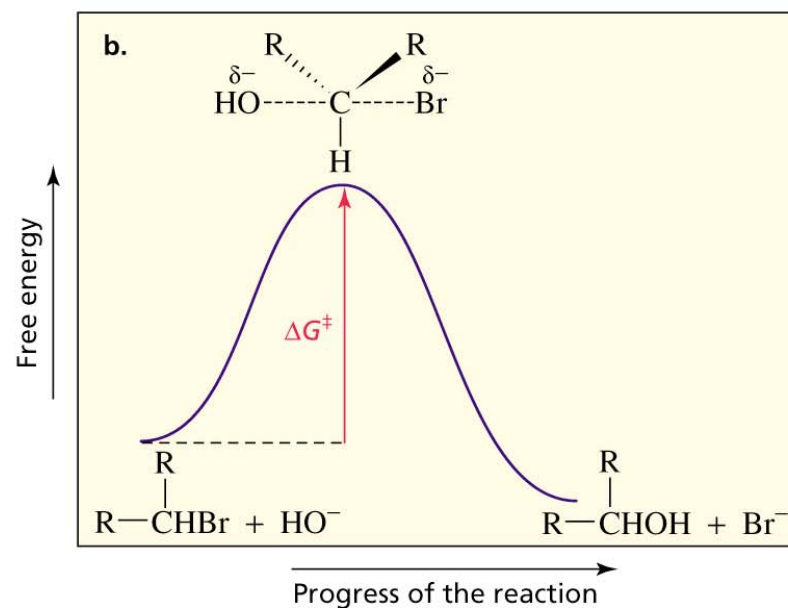
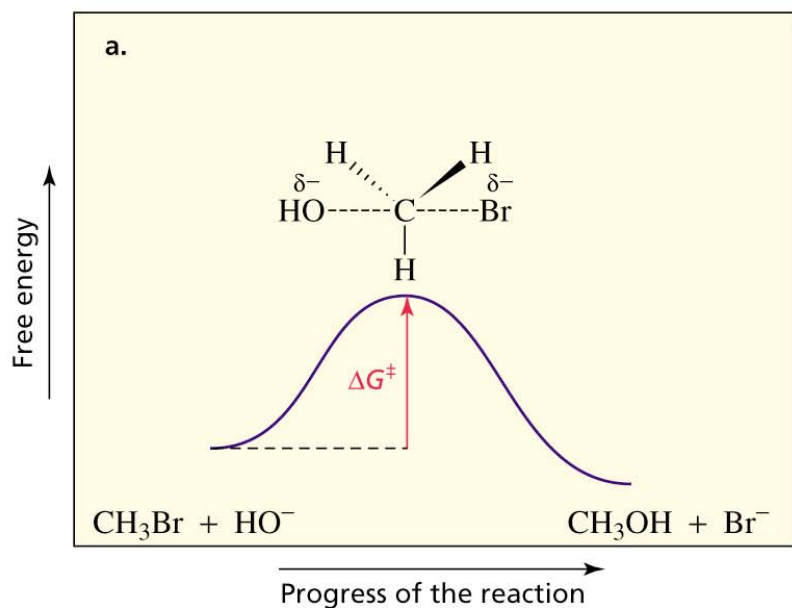
S = substituce

N = nukleofilní – elektronově bohatý reaktant hledá nejpozitivnější místo v molekule druhého reaktantu

2 = bimolekulární

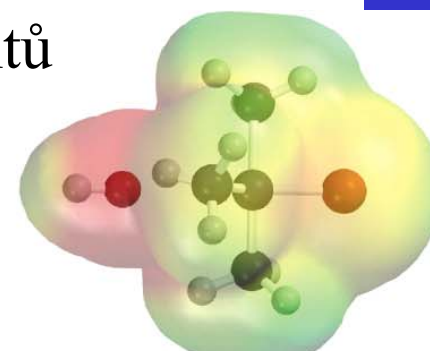
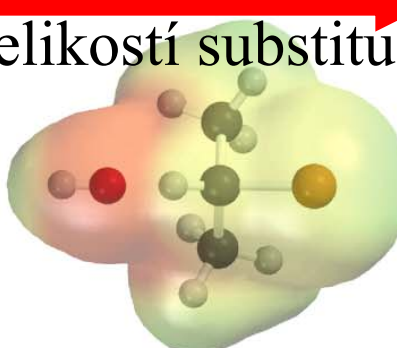
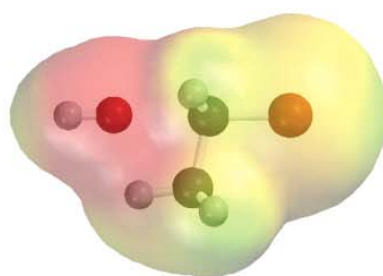
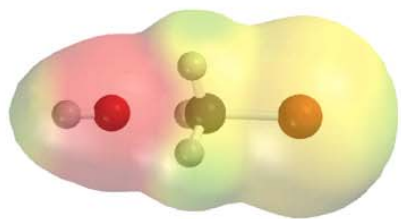


Reakční mechanismus S_N2



Rychlost S_N2 reakce klesá

S rostoucí velikostí substituentů



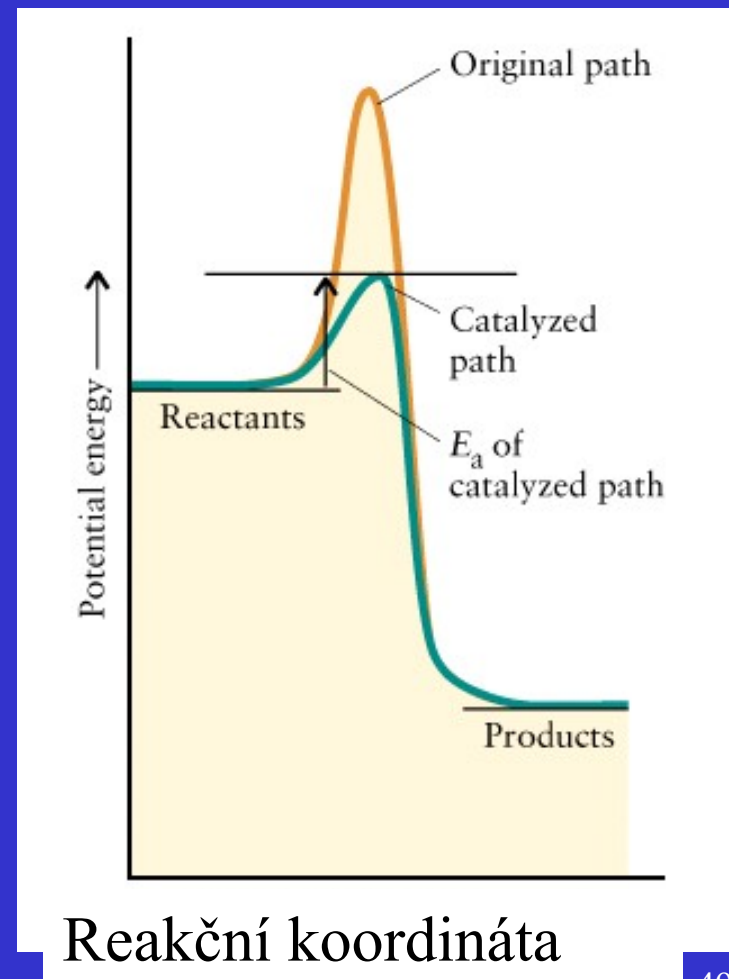
Katalýza



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

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

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



Katalyzátor

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

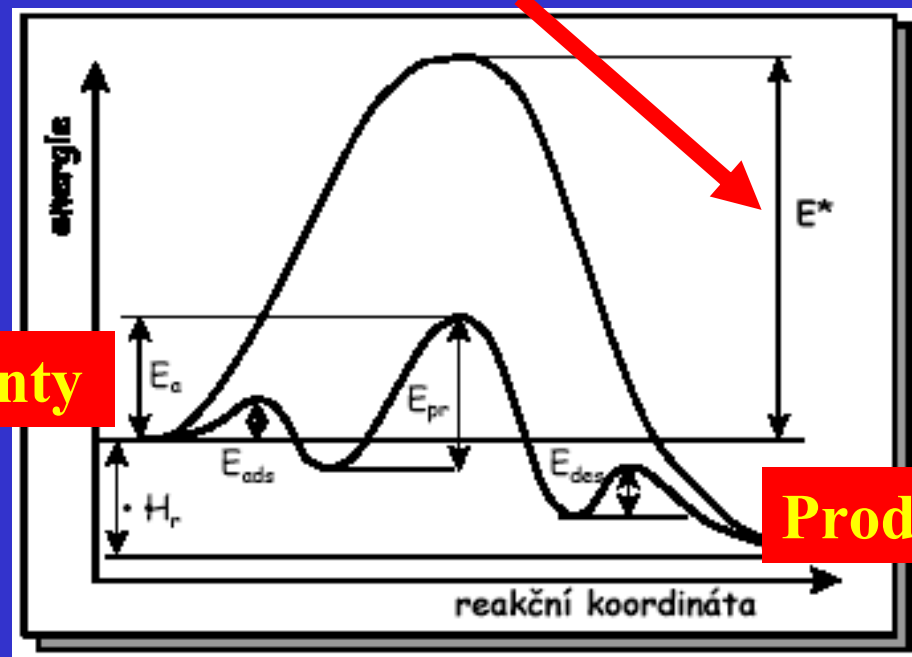
Ovlivňuje reakční rychlost snížením aktivační energie.

Nemění ΔG_r ani K

Katalýza

- Homogenní
- Heterogenní
- Enzymatická

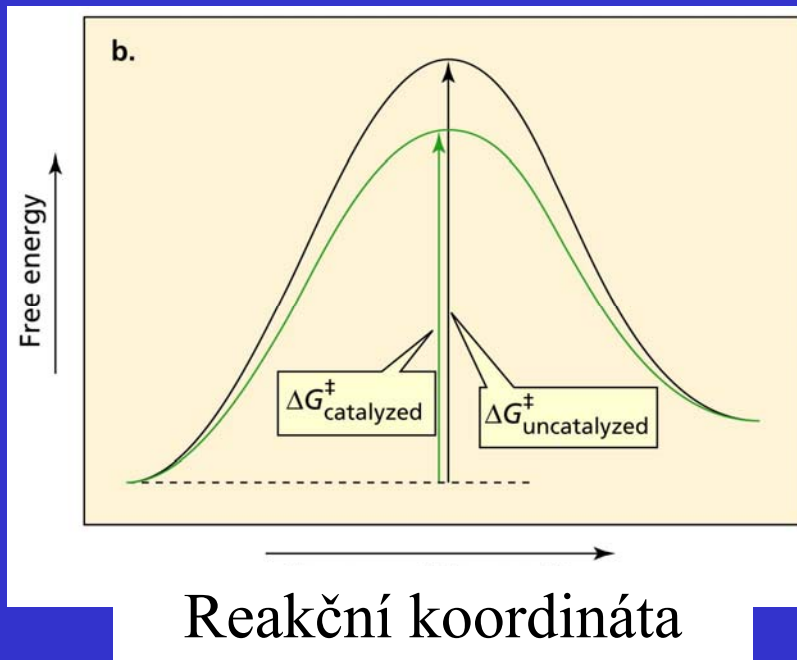
Reaktanty



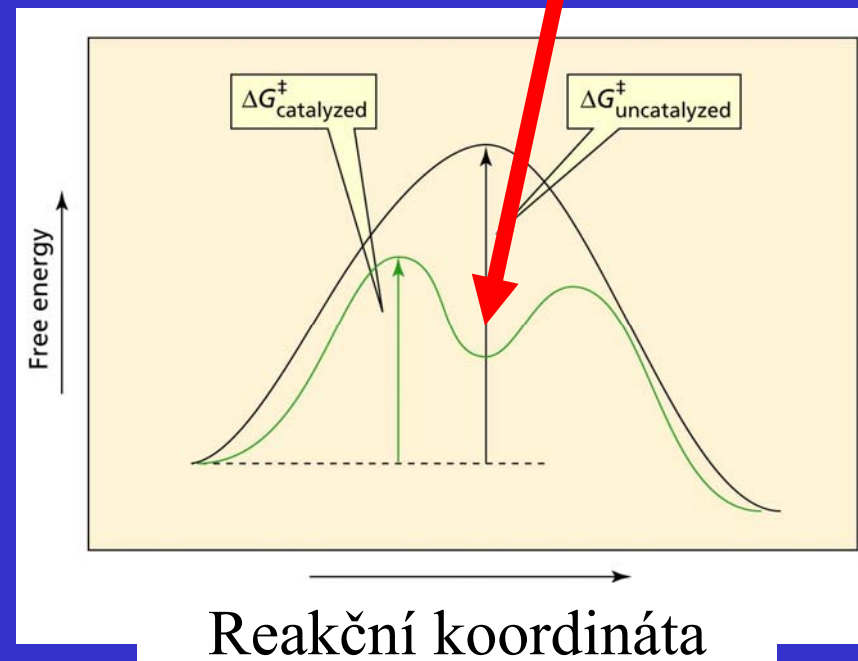
Produkty

Katalyzované reakce

Reakce bez změny mechanismu

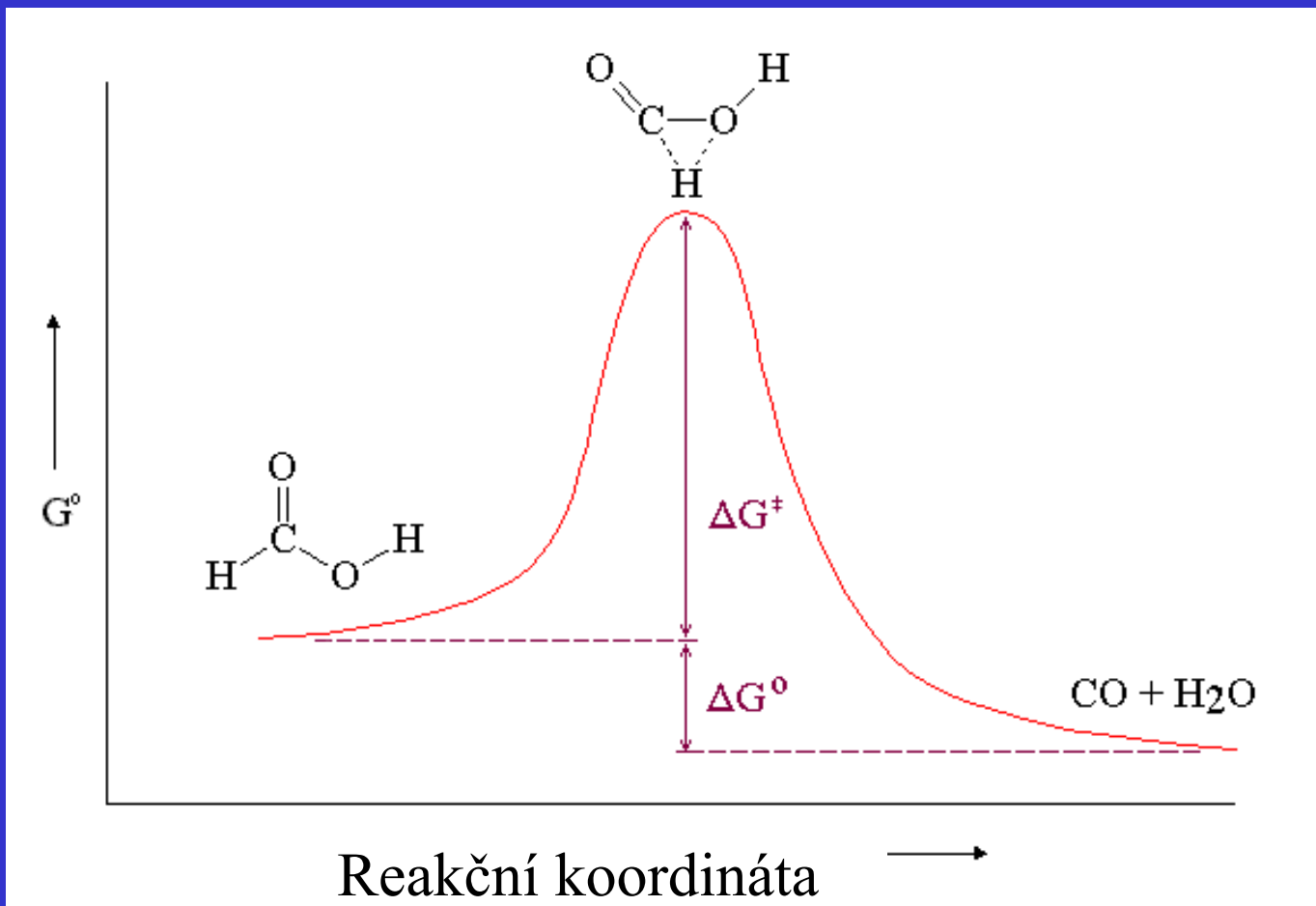


Změna mechanismu, tvorba meziprojektu

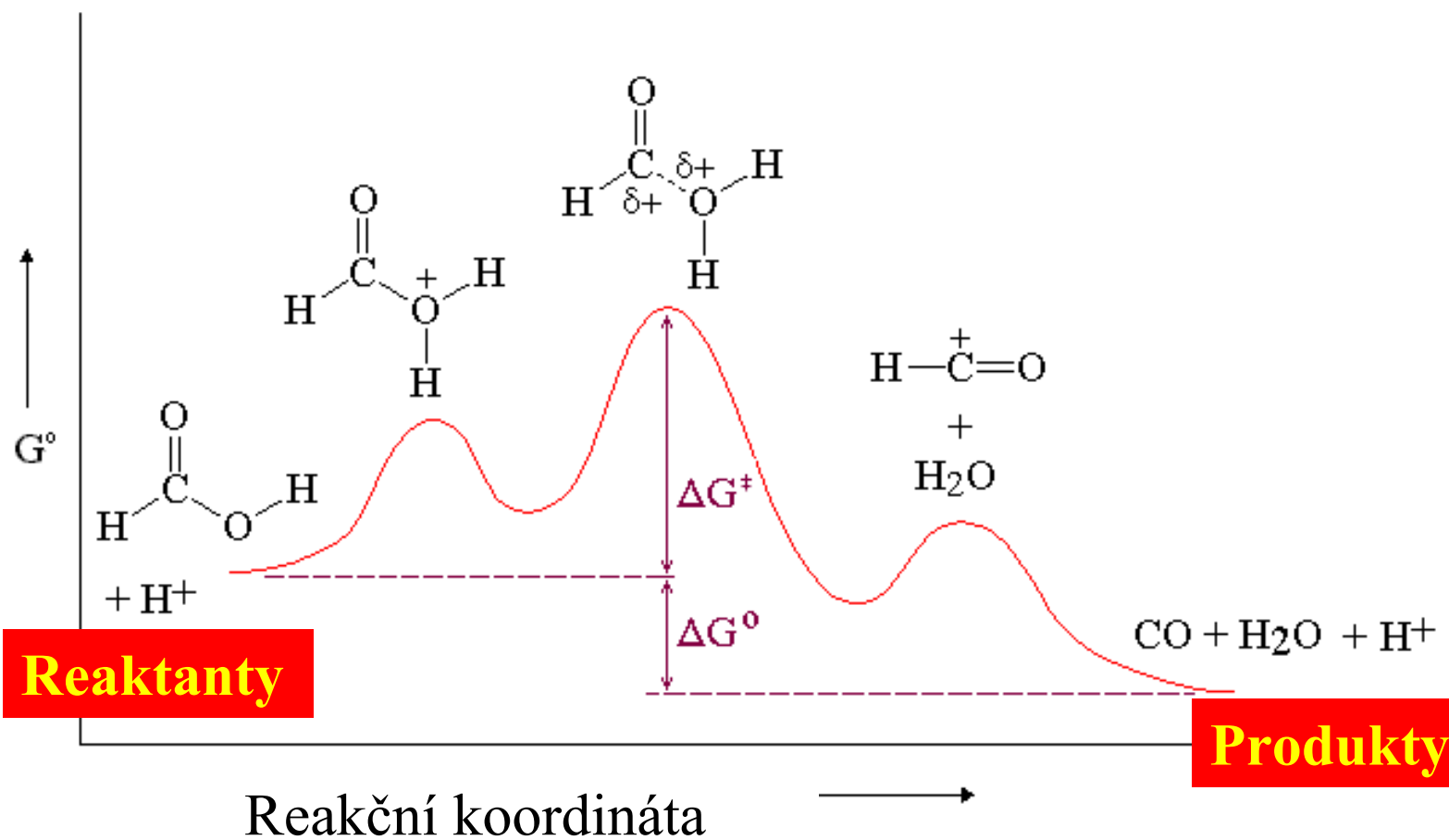


Zvýšení reakční rychlosti snížením aktivační energie

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 (součet)



Homogenní redoxní katalýza

Celková reakce (součet) oxidace jodidu peroxodisíranem

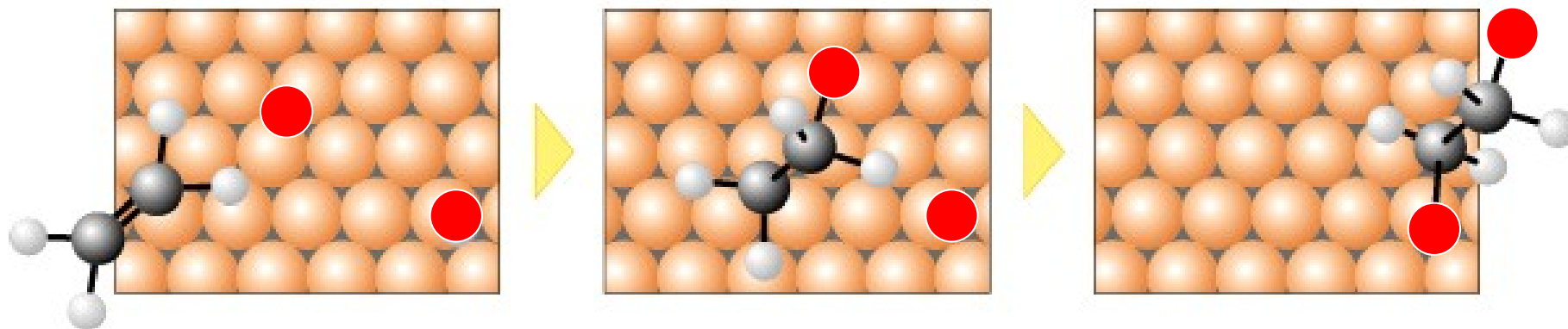


Fe^{2+} katalyzuje v těchto krocích:



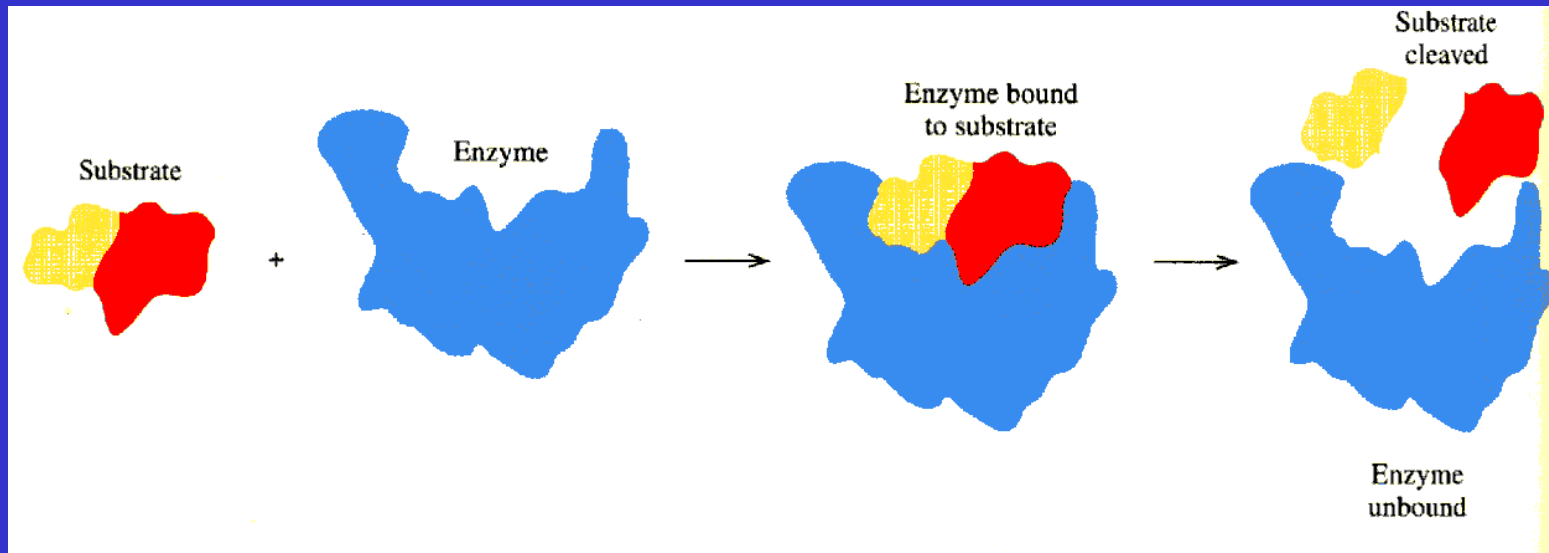
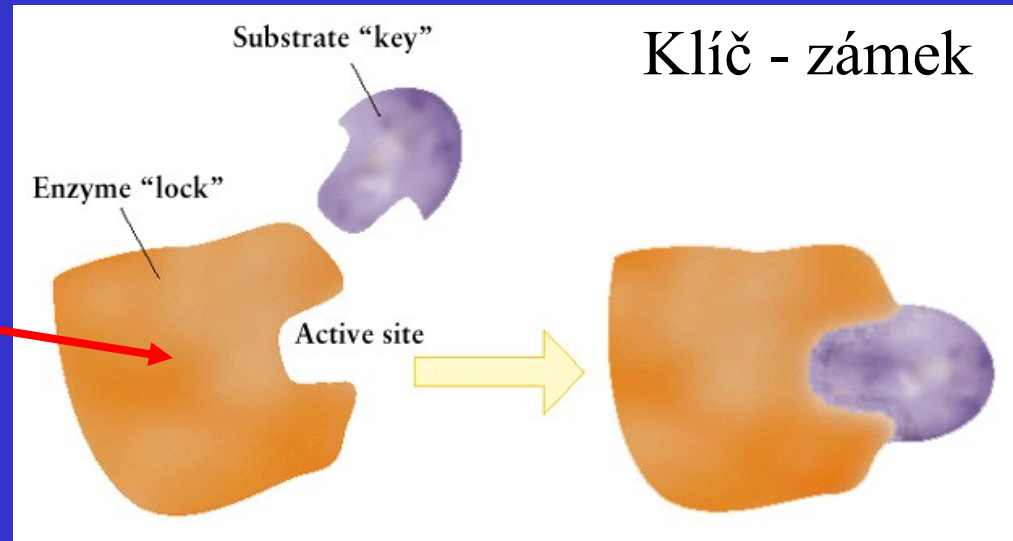
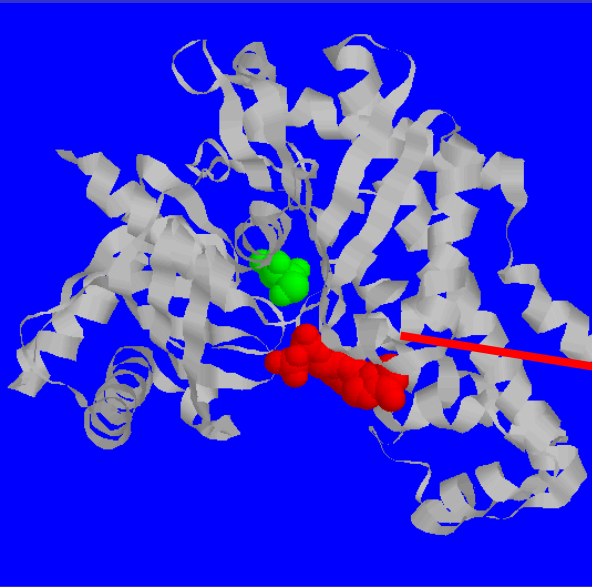
Katalýza na povrchu kovů

Hydrogenace ethylenu



Heterogenní katalyzátor !

Katalýza enzymatická



Řetězové reakce

Série opakujících se elementárních reakcí



Reakční mechanismus



Řetězové reakce

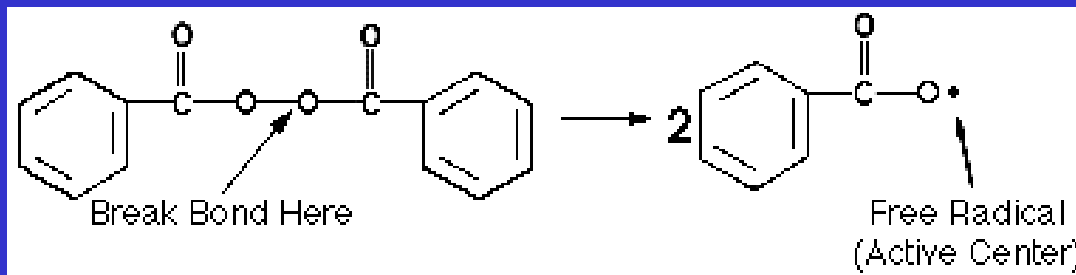
Fotochemická řetězová reakce



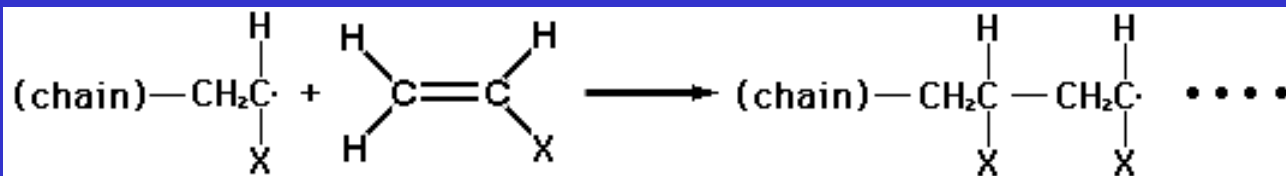
Fotochemický výtěžek $\Phi = 10^6$

Radikálová Polymerace

Benzoyl Peroxid

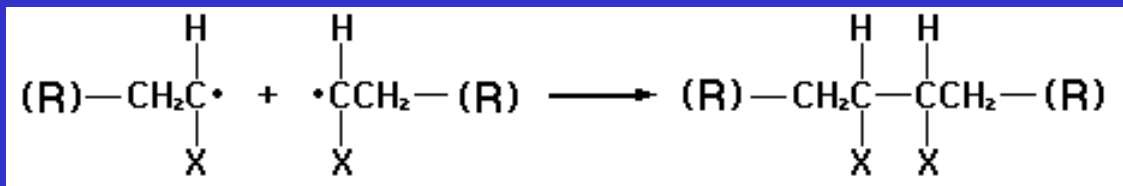


(iniciace)



(propagace)

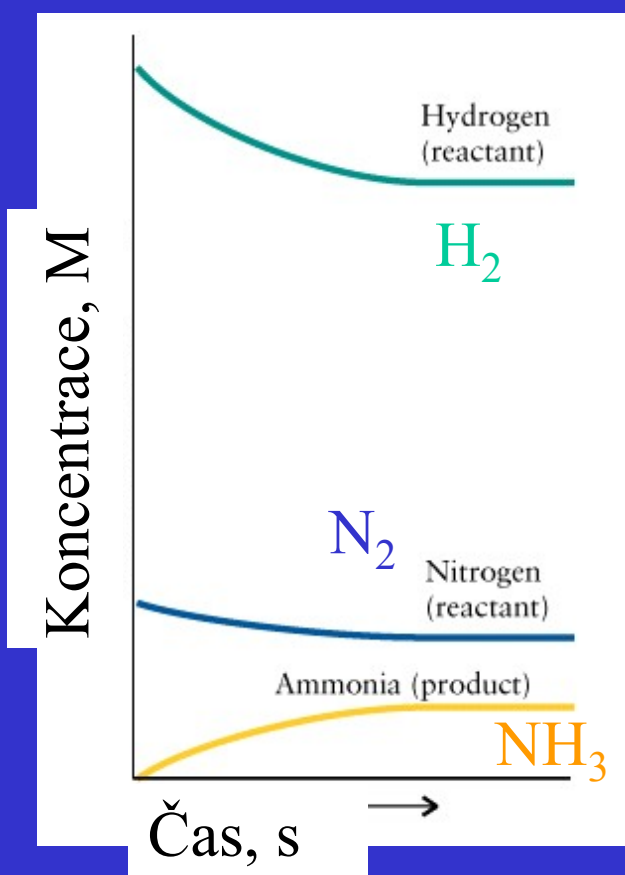
Polyethylen



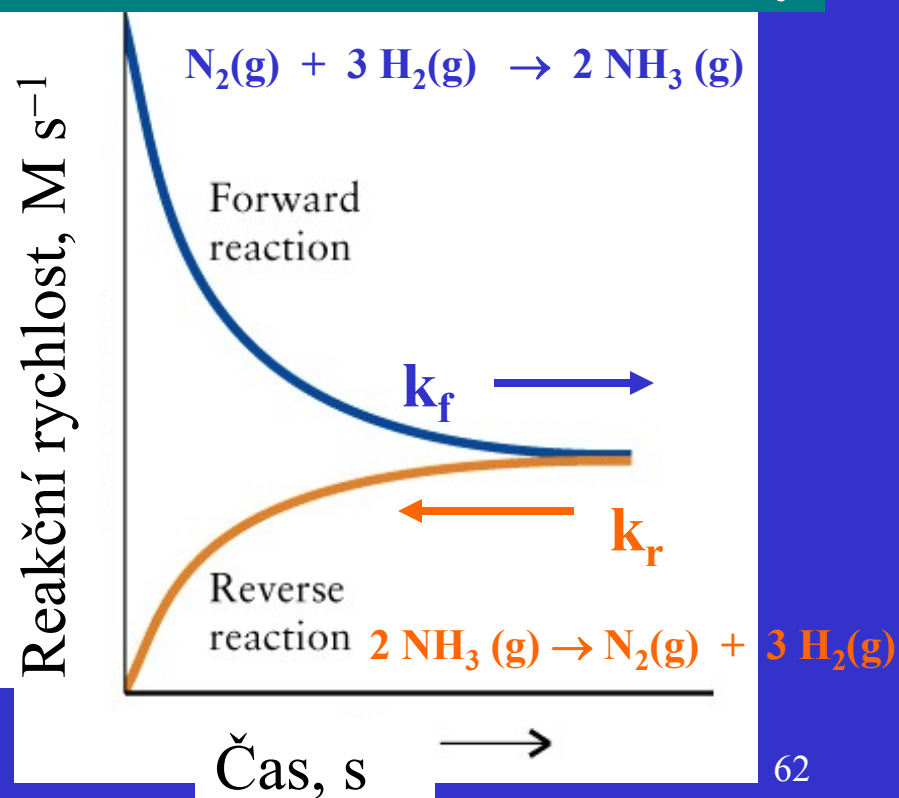
(terminace)

Chemická rovnováha

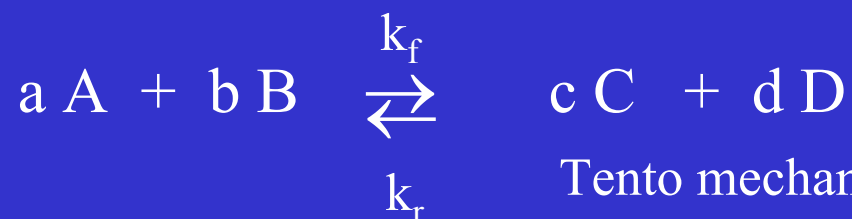
Startuj s 1:3 N_2 a H_2 $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$



Ustavení chemické rovnováhy



Chemická rovnováha



Tento mechanismus má jen jeden krok

$$\text{Rychlost doprava} = k_f [A]^a [B]^b$$

$$\text{Rychlost doleva} = k_r [C]^c [D]^d$$

V rovnováze se obě rychlosti **vyrovnají**

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

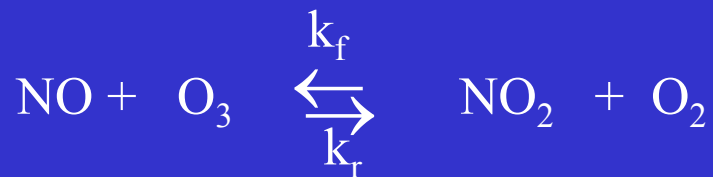
V rovnováze $Q = K$

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

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



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



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

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

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

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
	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

Faktory ovlivňující chemickou rovnováhu

1. Koncentrace

Přídavek výchozí látky = tvorba dalšího množství produktu

Přídavek produktu = rozpad produktů na výchozí látky

Odebírání produktu = rozpad více výchozí látky na produkty

Odebírání výchozí látky = rozpad produktu na výchozí látky

Hodnota K je konstantní



$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

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

Přítomno více produktů než odpovídá K_c

Faktory ovlivňující chemickou rovnováhu

2. Tlak (K je konstantní)

A. Přídavek výchozí látky nebo produktu (konstantní objem reakce)
Stejné 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 ($p V = \text{konst.}$) = změna tlaku

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

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

2. Efekt tlaku

Le Chatelierův princip



$$K_p = \frac{p^2(\text{NO}_2)}{p^2(\text{NO})p(\text{O}_2)}$$

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 $\text{N}_2(\text{g})$, $V = \text{konst.}$

Parciální tlaky složek 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

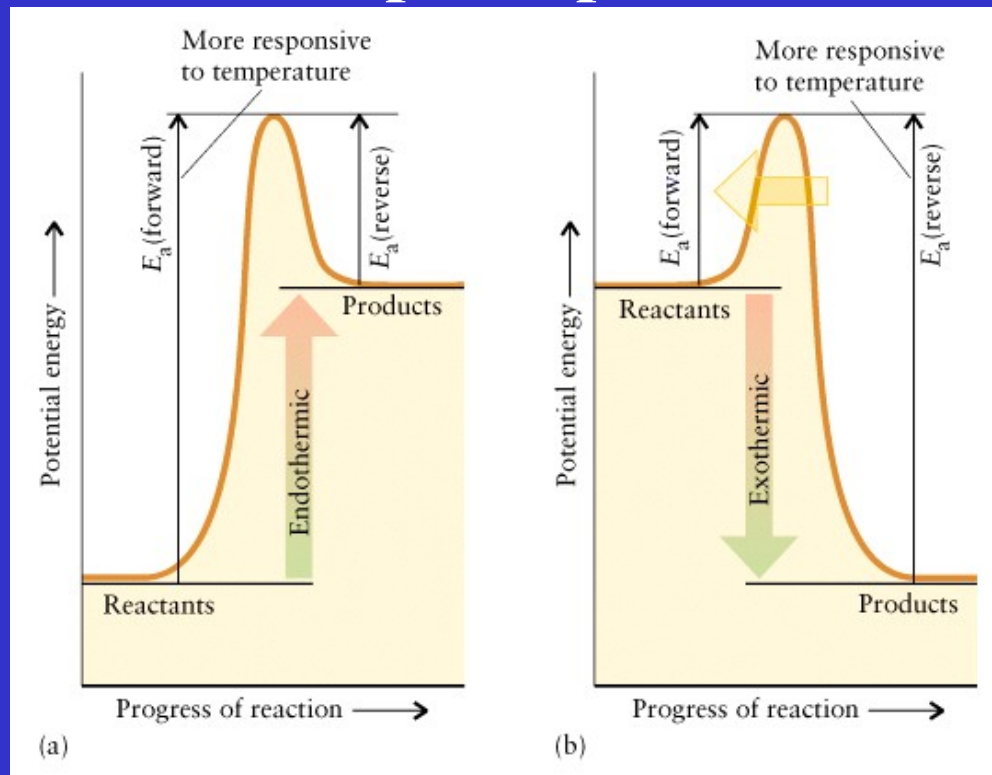
B. Endothermická reakce = teplo je "výchozí látka"

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