

Chemická kinetika

Dominik Heger

Osnova

1. Reakční mechanismus
2. Elementární reakce – v diferenciálním a integrálním tvaru
3. Komplexní reakce - Přesná řešení
4. Řešení složitějších reakcí používající přiblížení

K čemu je chemická kinetika?

- K určení mechanismu chemických reakcí.

1.1 Co je to mechanismus?

- Kvalitativní popis (všech) molekul meziproductů vyskytujících se na cestě mezi výchozími látkami a produkty.
- Mechanismus je vždy jen hypotetický – nemůže být potvrzen, může být dobře podložen.

Metoda hledání mechanismu

1. Pozoruji výchozí látky a produkty
2. Měřím koncentrace výchozích látek, meziproductů, produktů v čase
3. Formuluji hypotézu reakčního mechanismu (model)
 - Když hypotézu přijmu mohu psát rychlostní diferenciální rovnice
4. Verifikace - falsifikace

1.1.1 Rychlostní rovnice (rate law)

- Empirický vztah mezi pozorovanou rychlostí reakce a koncentrací reaktantů (produktů)
 - Příklad stanov rychlostní rovnici bromace acetonu
- Neb reakce nemusí být elementární nelze obecně ze zápisu reakce určit rychlostní rovnici.

1.1.2. Elementární reakce

- Def. Taková reakce, která vede k přechodu mezi “molekulárními species” mezi kterými není jiné stabilní species.
- Elementarita reakce je vždy hypotézou!
- Chemické reakce jsou většinou komplexní – skládají se z Elementárních reakcí.
- Komplexní reakce je opakem elementární.

Rychlostní rovnice elementárních reakcí

- Rychlost chemické přeměny - směrnice tečny ke křivce závislosti koncentrace na čase.
- Rychlostní konstanta (koeficient)
- Celkový a parciální řád reakce
 - Je stanoven pro jednoduché rychlostní rovnice
 - Součet exponentů v rychlostní rovnici

Molekularita reakce

- Počet molekul vstupujících do elementární reakce.
- Na vysvětlení všech chemických dějů dostačují reakce
 - Unimolekulární
 - Bimolekulární
 - Termolekulární
- N-molekulární chemický děj probíhá N-tým řádem. (př. Unimolekulární – prvním)

Princip mikroskopické reversibility

- Princip se týká analýzy reakční cesty, kterou se reakce ubývá, když reaktanty přecházejí v produkty a zpět.
- Říká, že cesta přeměny produktů v reaktanty je přesně mikroskopickým opakem dopředné reakce.
- Jde přes stejné intermediáty a přechodné stavy.

Kinetické vztahy v termodynamické rovnováze

Rychlostní rovnice jen elementárních rovníc

- 1. řádu, 2. řádu

Reakční rychlost \times rychlost změny
koncentrace

Reakční mechanismus

- Nejjednodušší kombinace elementárních reakcí, které vedou od eduktů k produktům a odpovídají pozorované rychlostní rovnici.
- Ockhamova břitva (William von Ockham)

Shrnutí 1. Mechanismus

- Chemická kinetika slouží k získání znalostí o mikrosvětě – mechanismu reakcí.
- Pro elementární reakce je jednoduché napsat rychlostní rovnice.
- Chemické reakce často elementární nejsou a u nich se rychlostní rovnice musí získávat experimentálně
- Mechanismus chem. rcí. a elementarita rcí jsou hypotetické – podléhají kritice empirických pozorování.

2. Rychlostní rovnice

- V diferenciálním a integrálním tvaru

3. Komplexní reakce - Přesná řešení

- Paralelní = bočné
- Následné
- Reakce blížící se rovnováze.

Přibližná řešení pomocí

- Pseudo prvního řádu
- předřazené rovnováhy
- hypotézy ustáleného stavu

Metody stanovení rychlostní rovnice

Vztah mezi kvantovým výtěžkem a rychlostními konstantami

