

# Kinetika

*It would be better for the true physics if there were no mathematicians on earth.*

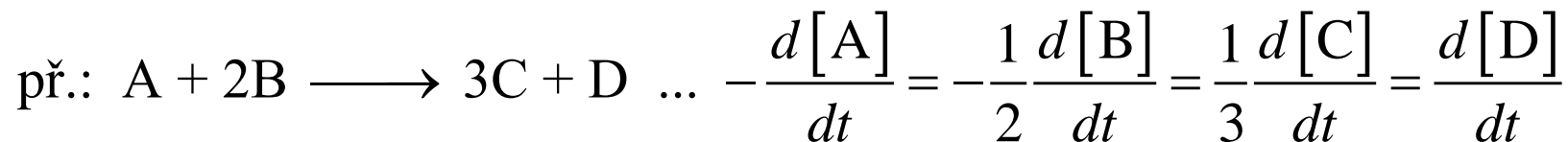
*There is no philosophy which is not founded upon knowledge of the phenomena, but to get any profit from this knowledge it is absolutely necessary to be a mathematician.*

Daniel Bernoulli

# 10.

**Kinetika reakcí se složeným mechanismem,  
přiblížení stacionárního stavu,  
monomolekulární reakce,  
katalýza a autokatalýza,  
chemické oscilace.**

## REAKČNÍ RYCHLOST



obecně:  $0 = \sum_J \nu_J J$  ( $\nu_J$  pozitivní pro produkty) ...  $d\xi = \frac{dn_J}{\nu_J}$  ( $\xi$  je rozsah reakce)

$$\text{reakční rychlost} = \frac{d\xi}{dt}$$

... (definice pomocí látkového množství, nezávislá na volbě složky a na objemu)

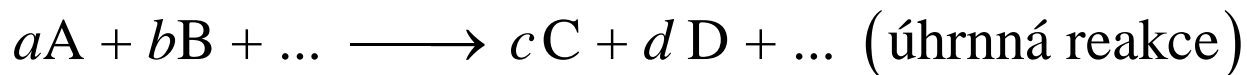
$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_J} \frac{dn_J}{dt} \Rightarrow \frac{dn_J}{dt} = \nu_J \frac{d\xi}{dt}$$

## RYCHLOST ZMĚNY KONCENTRACE ("RZK") $v_J$

$$RZK = \frac{d[J]}{dt} = \frac{dn_J}{dt} \frac{1}{V} = \frac{v_J}{V} \frac{d\xi}{dt} = v_J \quad (dV = 0)$$

obvyklá experimentální veličina v homogenní kinetice

## RYCHLOSTNÍ ZÁKON REAKCE



$$RZK = -\frac{d[A]}{dt} = k \underbrace{[A]^\alpha [B]^\beta \dots}_{\text{REAKTANTY}} \underbrace{[C]^\gamma [D]^\delta \dots}_{\text{PRODUKTY}}$$

*RZK* je (často, ne vždy) úměrná mocninám okamžitých koncentrací (výchozích látek)

*k* ... rychlostní koeficient (konstanta);  $k \neq k$  (koncetrace);  $k = k(T)$

$\alpha, \beta, \dots, \gamma, \delta, \dots (> 0)$  **parciální** (částečné) **řády** reakce vzhledem k A, B, ..., C, D, ...

musí být zjištěny experimentálně, neplynu ze stechiometrie nejde-li o elementární reakci

$\alpha + \beta + \dots + \gamma + \delta + \dots =$  **celkový řád reakce**

znalost parciálních řádů  $\rightarrow RZK$ ;  $\int \rightarrow [A], [B], \dots, [C], [D], \dots f(t)$

## MECHANIMUS A ELEMENTÁRNÍ REAKCE

kvalitativní popis vzniku a zániku (všech) molekul meziproduktů,  
rozklad úhrnné reakce na reakce elementární

- **molekularita** elementární reakce je rovna počtu molekul, které do reakce vstupují
- **u elementární reakce je řád roven molekularitě**
- **z mechanismu vyplývá rychlostní zákon úhrnné reakce**

ANALYTICKÁ × NUMERICKÁ INTEGRACE  
SOUSTAVY DIFERENCIÁLNÍCH ROVNIC

## METODA POČÁTEČNÍCH RYCHLOSTÍ

měření počátečních rychlostí pro různé koncentrace

$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha [B]^\beta$$

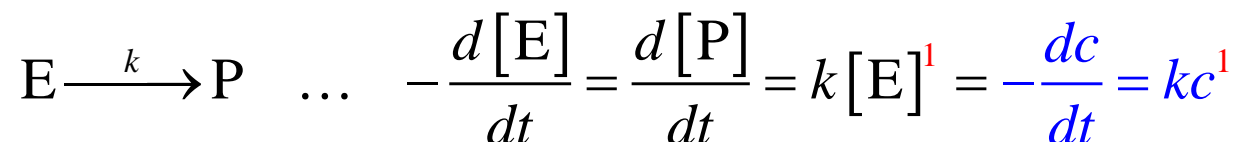
na počátku:  $v_{A,0} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]_0^\alpha [B]_0^\beta \rightarrow$

$$\log v_{A,0} = \log k + \alpha \log [A]_0 + \beta \log [B]_0$$

pro  $[B]_0 = \text{konst} \rightarrow \alpha$  (směrnice přímky)

pro  $[A]_0 = \text{konst} \rightarrow \beta$  (směrnice přímky)

# 1. ŘÁD



(1) separace proměnných

$$\frac{dc}{c} = -kdt \quad \text{rozměr } k \text{ je } \frac{1}{[\text{čas}]} \dots s^{-1} \dots [\text{frekvence}]$$

(2) integrace

$$\int \frac{dc}{c} = \int -kdt = -k \int dt \quad \left[ \int \frac{1}{x} dx = \ln|x|; \quad \int dx = x \right] \quad \ln c = -kt + C$$

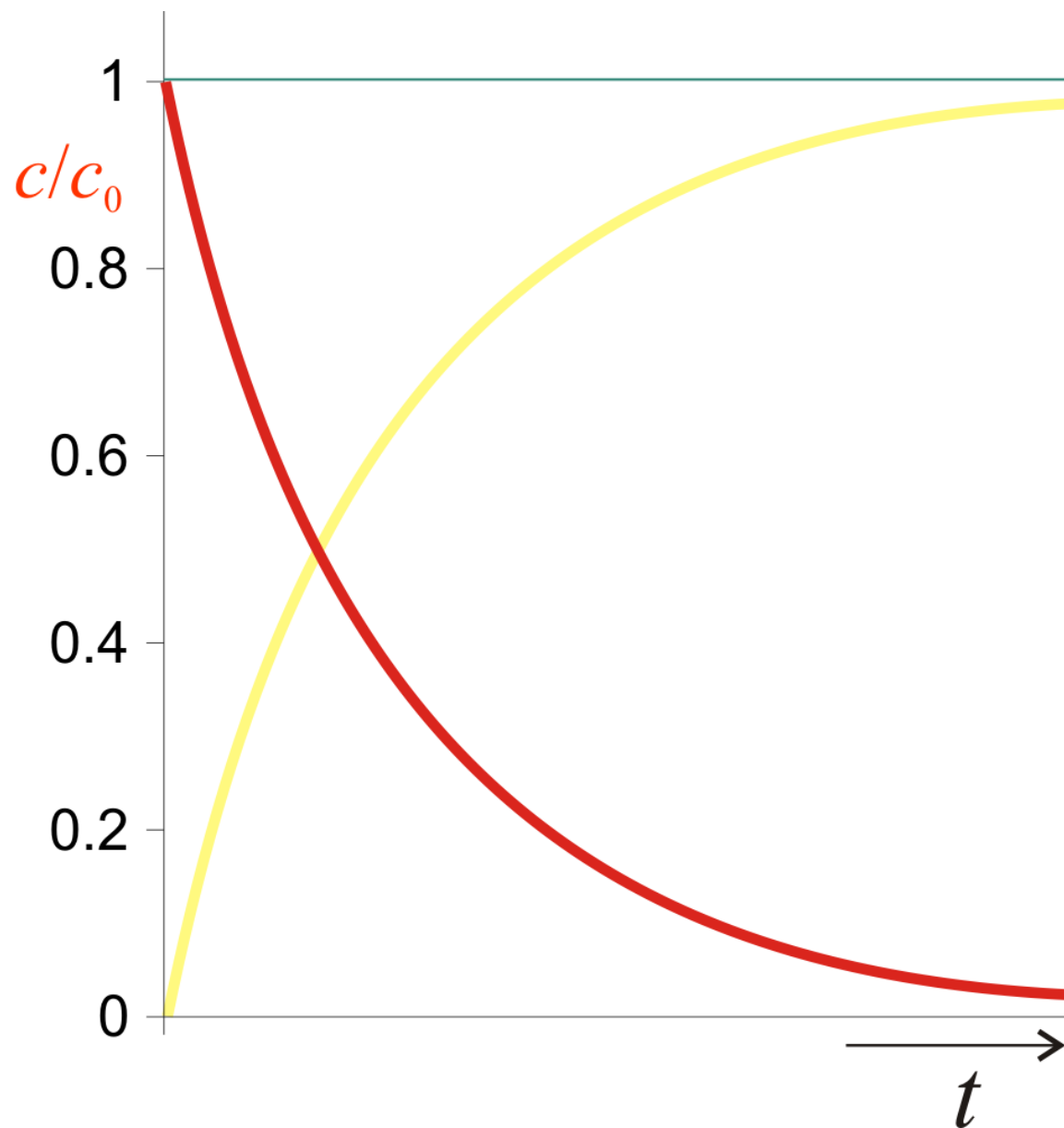
(3) integrační konstanta

$$\text{pro } t = 0 \text{ je } c = c_0: \quad \ln c_0 = -k \cdot 0 + C \Rightarrow C = \ln c_0 \dots \ln c = -kt + \ln c_0 \Rightarrow$$

$$\ln c - \ln c_0 = -kt \Rightarrow \ln \frac{c}{c_0} = -kt \dots \frac{c}{c_0} = e^{-kt} \Rightarrow \boxed{c = c_0 e^{-kt} \quad \dots \quad [E] = [E]_0 e^{-kt}}$$



# KLESAJÍCÍ EXPONENCIÁLA



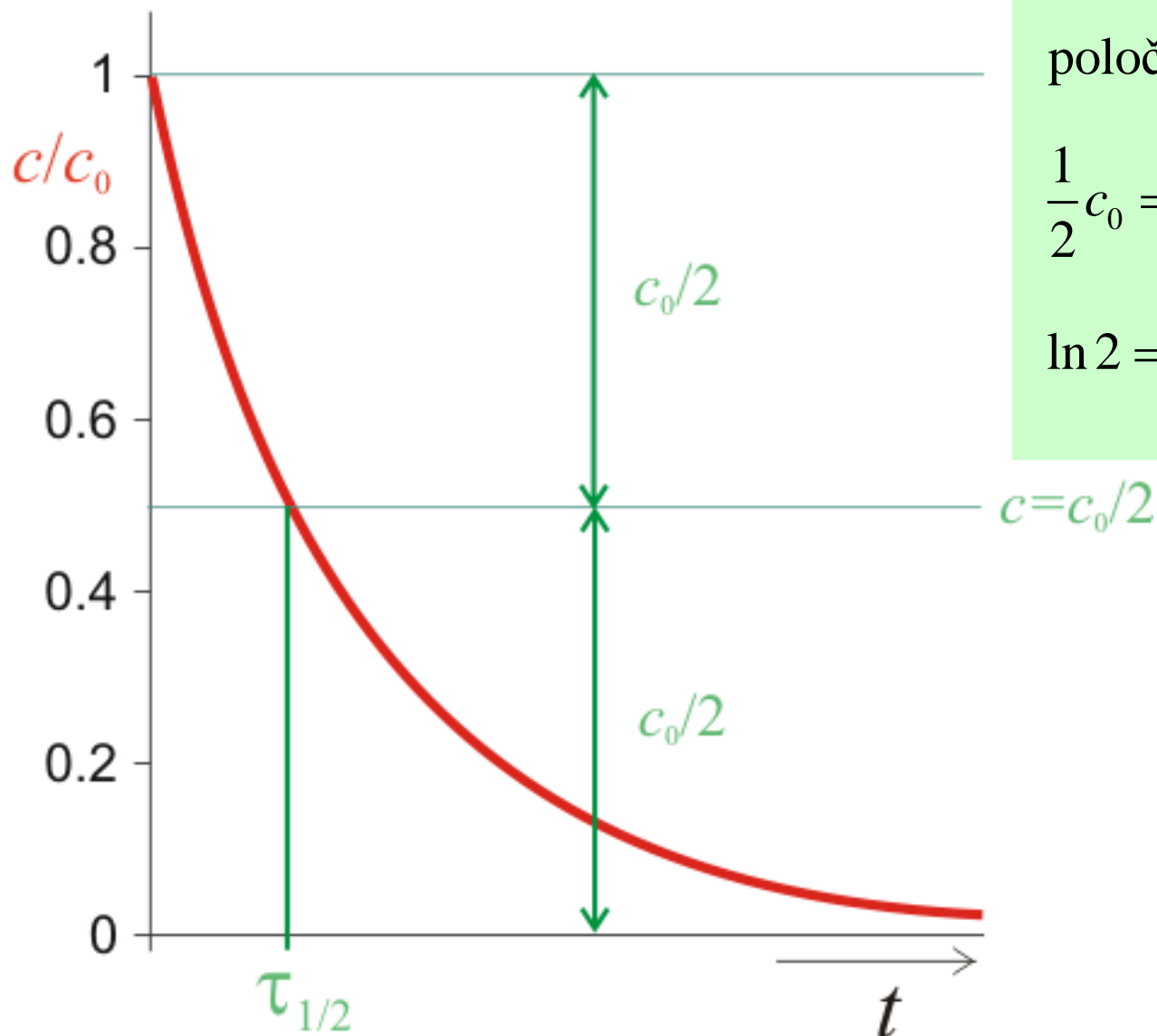
## 1.ŘÁD - POLOČAS

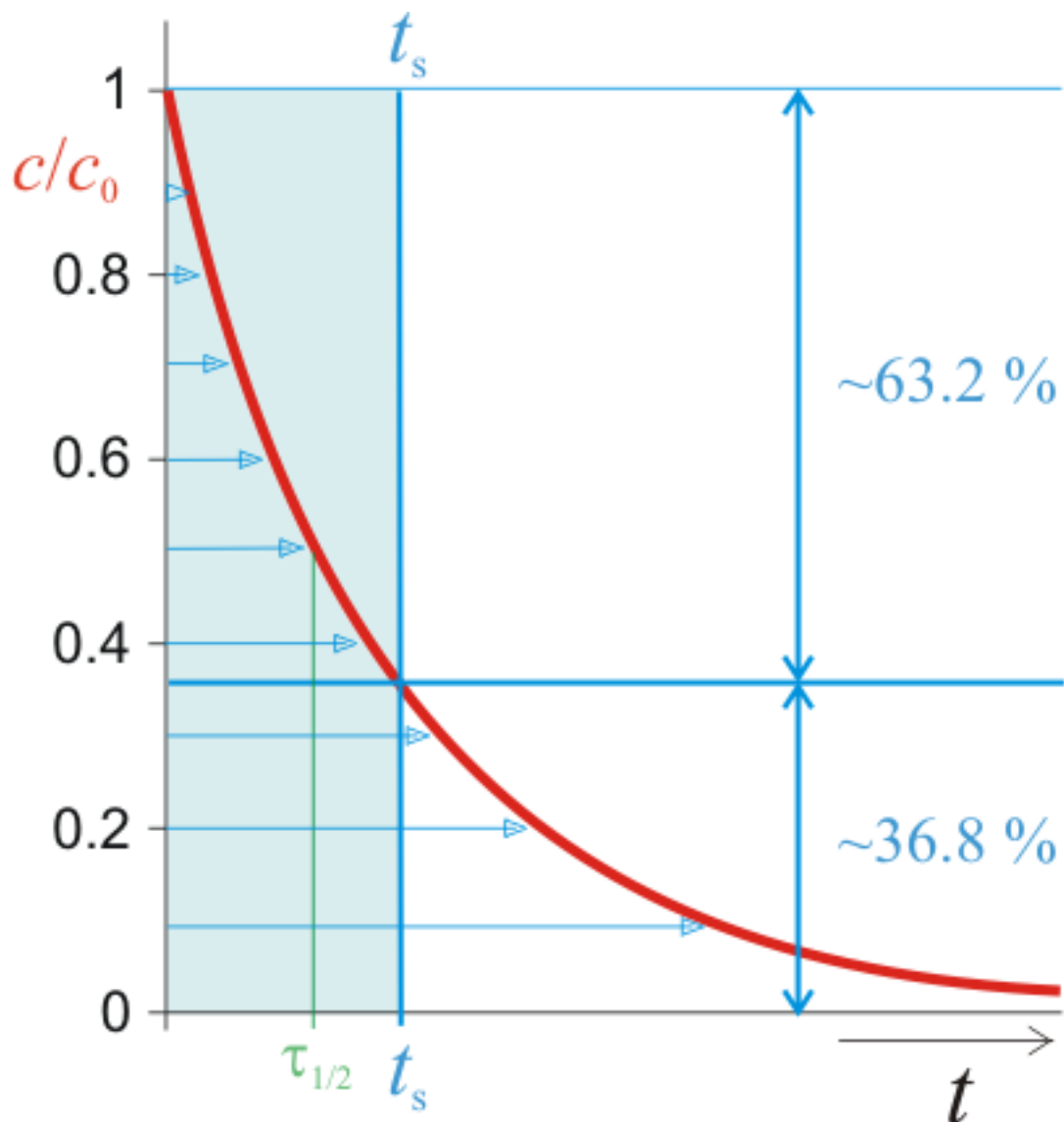
$$c = c_0 e^{-kt} \quad \dots \quad [E] = [E]_0 e^{-kt}$$

poločas:  $c = \frac{1}{2} c_0 \quad \dots \quad [E] = \frac{1}{2} [E]_0$

$$\frac{1}{2} c_0 = c_0 e^{-k\tau_{1/2}} \Rightarrow \frac{1}{2} = e^{-k\tau_{1/2}} \Rightarrow 2 = e^{k\tau_{1/2}}$$

$$\ln 2 = k\tau_{1/2} \Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.6931\dots}{k}$$





## STŘEDNÍ DOBA ŽIVOTA

$$c = c_0 e^{-kt} \quad \dots \quad [E] = [E]_0 e^{-kt}$$

$$\int_0^{\infty} c_0 e^{-kt} dt = c_0 \int_0^{\infty} e^{-kt} dt = -\frac{c_0}{k} \int_0^{\infty} e^x dx$$

substitute:  $-kt = x; dt = -dx/k$

$$-\frac{c_0}{k} \int_0^{\infty} e^x dx = -\frac{c_0}{k} \left\{ (e^x)_{x=-\infty} - (e^x)_{x=0} \right\} =$$

$$= -\frac{c_0}{k} \left\{ \frac{1}{e^{\infty}} - e^0 \right\} = -\frac{c_0}{k} \{0 - 1\} = \frac{c_0}{k}$$

$$\frac{c_0}{k} = c_0 t_s \Rightarrow \boxed{t_s = \frac{1}{k}}$$

$$c = c_0 e^{-kt}; \quad c_s = c_0 e^{-kt_s} = c_0 e^{-k/k} = c_0 e^{-1}$$

$$c_s = c_0 e^{-1} \Rightarrow \frac{c_s}{c_0} = \frac{1}{e} = 0.367879\dots$$



$$\frac{d[E]}{dt} = -k[E]^2 \quad \dots \quad \frac{d[E]}{[E]^2} = -kdt$$

$$-\int_{[E]_0}^{[E]_t} \frac{d[E]}{[E]^2} = k \int_0^t dt$$

$$\underbrace{\frac{1}{[E]_t} - \frac{1}{[E]_0}}_{\substack{\text{přímková závislost} \\ \text{převrácené hodnoty koncentrace} \\ \text{na čase}}} = kt \quad \Rightarrow \quad [E]_t = \frac{[E]_0}{1 + kt[E]_0}$$



$$-\frac{d[A]_t}{dt} = k[A]_t[B]_t; \quad [A]_t = [A]_0 - x; \quad [B]_t = [B]_0 - x$$

$$-\frac{d[A]_t}{dt} = k\{[A]_0 - x\}\{[B]_0 - x\} = -\frac{d\{[A]_0 - x\}}{dt} = +\frac{dx}{dt}$$

$$\frac{dx}{dt} = k\{[A]_0 - x\}\{[B]_0 - x\}; \quad \text{pro } t=0 \text{ je } x=0$$

$$kdt = \frac{dx}{\{[A]_0 - x\}\{[B]_0 - x\}} \quad \dots \quad \int_0^t kdt = kt = \int_0^x \frac{dx}{\{[A]_0 - x\}\{[B]_0 - x\}}$$

$$= \frac{-1}{[A]_0 - [B]_0} \int_0^x \left\{ \frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{1}{[B]_0 - x} \right\} dx =$$

$$= \frac{-1}{[A]_0 - [B]_0} \left\{ \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} - \ln \frac{[B]_0}{[B]_0 - x} \right\} = \boxed{\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A]_t [B]_0}{[A]_0 [B]_t} = kt}$$



$$\frac{dx}{dt} = k \quad \{x = [P]\}$$

$$dx = kdt \quad \Rightarrow \quad \boxed{kt = x}$$

**n-tý ŘÁD**

$$\frac{dx}{dt} = -k \{[A]_0 - x\}^n$$

$$kt = \frac{1}{n} \left\{ \frac{1}{\{[A]_0 - x\}^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right\} \quad \text{platí pro necelé } n, \text{ neplatí pro } n = 1$$

pro  $n \neq 1$  závisí poločas na koncentraci

## METODA IZOLACE

zjednodušení integrální rovnice za účelem zjištění  $k$  a řádů  
kromě jedné jsou všechny koncentrace v nadbytku (prakticky se nemění)

*př* : reakce pseudoprvního řádu

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B], \quad [B]_0 \gg [A]_0 \rightarrow [B] \approx [B]_0$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[B]_0[A] = -k'[A], \quad k' = k[B]_0$$

## TYPY REAKCÍ

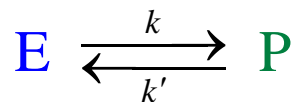
- jednosměrné (rovnováha posunuta k produktům) ... jedna diferenciální rovnice

souběžné (simultánní):

- rovnovážné (obousměrné, vratné)
- bočné
- následné



## REAKCE ROVNOVÁŽNÉ



$$\frac{d[\text{E}]}{dt} = -k[\text{E}] + k'[\text{P}] =$$

$$= -(k + k')[\text{E}] + k'[\text{E}]_0$$

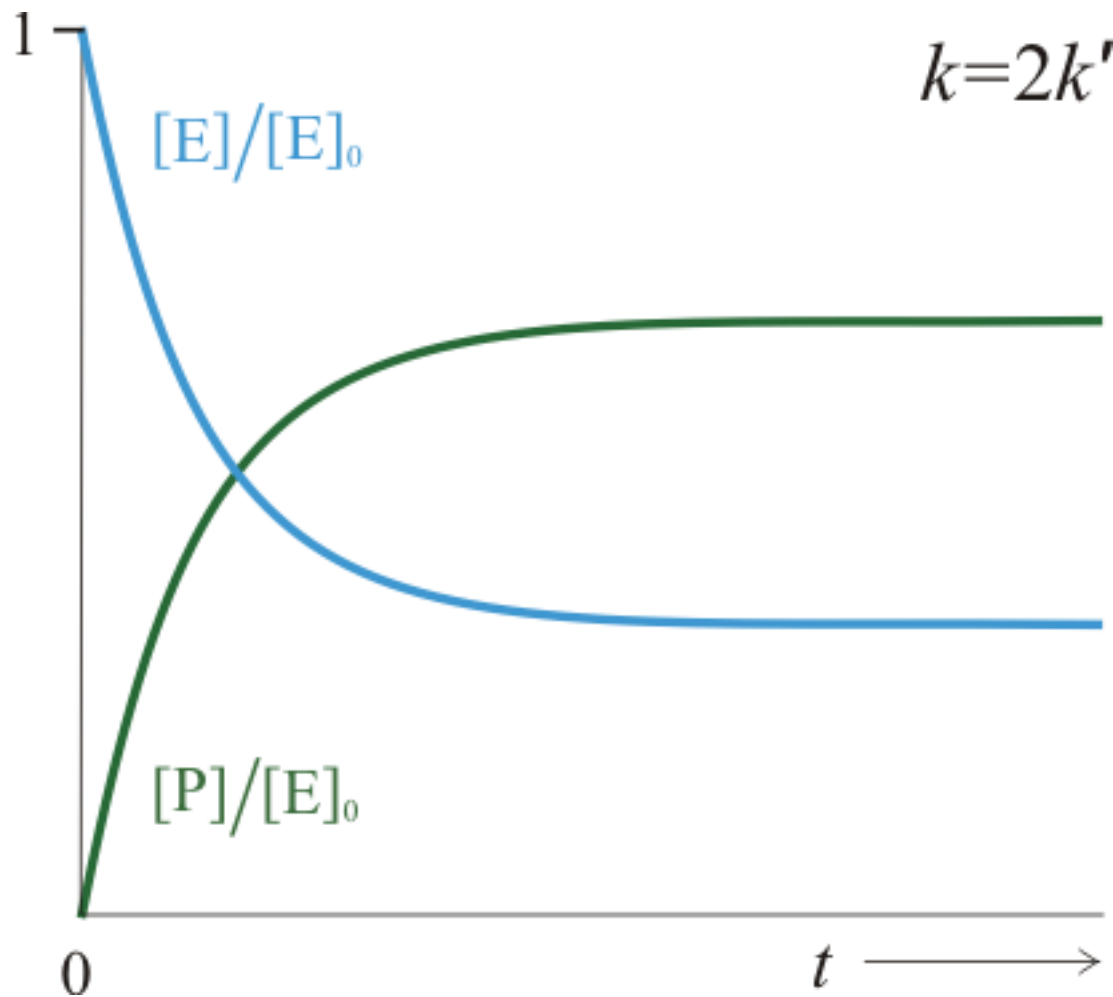
pro  $[\text{P}]_0 = 0$  platí  $[\text{E}] + [\text{P}] = [\text{E}]_0$

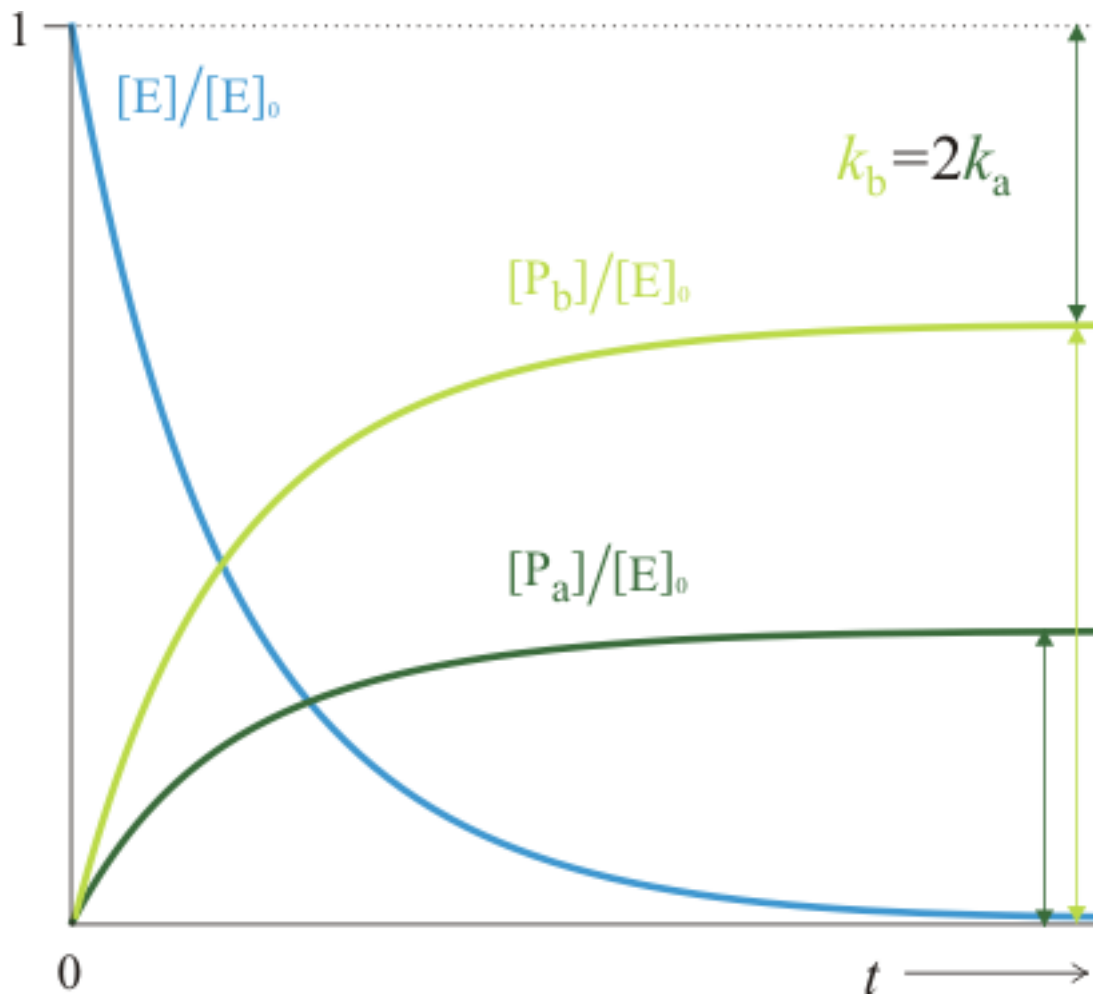
$$[\text{E}] = [\text{E}]_0 \left\{ \frac{k' + ke^{-(k+k')t}}{k + k'} \right\}$$

$$t = \infty \quad \dots \quad \frac{d[\text{E}]}{dt} = 0$$

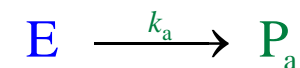
$$[\text{E}]_\infty = \frac{k'[\text{E}]_0}{k + k'}; \quad [\text{P}]_\infty = [\text{E}]_0 - [\text{E}]_\infty = \frac{k[\text{E}]_0}{k + k'}$$

$$K = \frac{[\text{P}]_\infty}{[\text{E}]_\infty} = \frac{k}{k'}$$





## REAKCE BOČNÉ



$$\frac{d[\text{E}]}{dt} = -\underbrace{(k_a + k_b)}_k [\text{E}] \dots$$

$$\dots [\text{E}] = [\text{E}]_0 \exp[-(k_a + k_b)t]$$

$$\frac{d[\text{P}_a]}{dt} = k_a [\text{E}] = k_a [\text{E}]_0 \exp[-(k_a + k_b)t]$$

$$\frac{d[\text{P}_b]}{dt} = k_b [\text{E}] = k_b [\text{E}]_0 \exp[-(k_a + k_b)t]$$

$$[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{P}_a] + [\text{P}_b]$$

$$\frac{d[\text{P}_a]}{d[\text{P}_b]} = \frac{k_a}{k_b} \xrightarrow{\int} \frac{[\text{P}_a]}{[\text{P}_b]} = \frac{k_a}{k_b} \text{ po celou dobu reakce}$$

## NÁSLEDNÉ REAKCE



$$(1) \quad \frac{d[E]}{dt} = -k_1[E]$$

$$(2) \quad \frac{d[M]}{dt} = k_1[E] - k_2[M]$$

$$(3) \quad \frac{d[P]}{dt} = k_2[M]$$

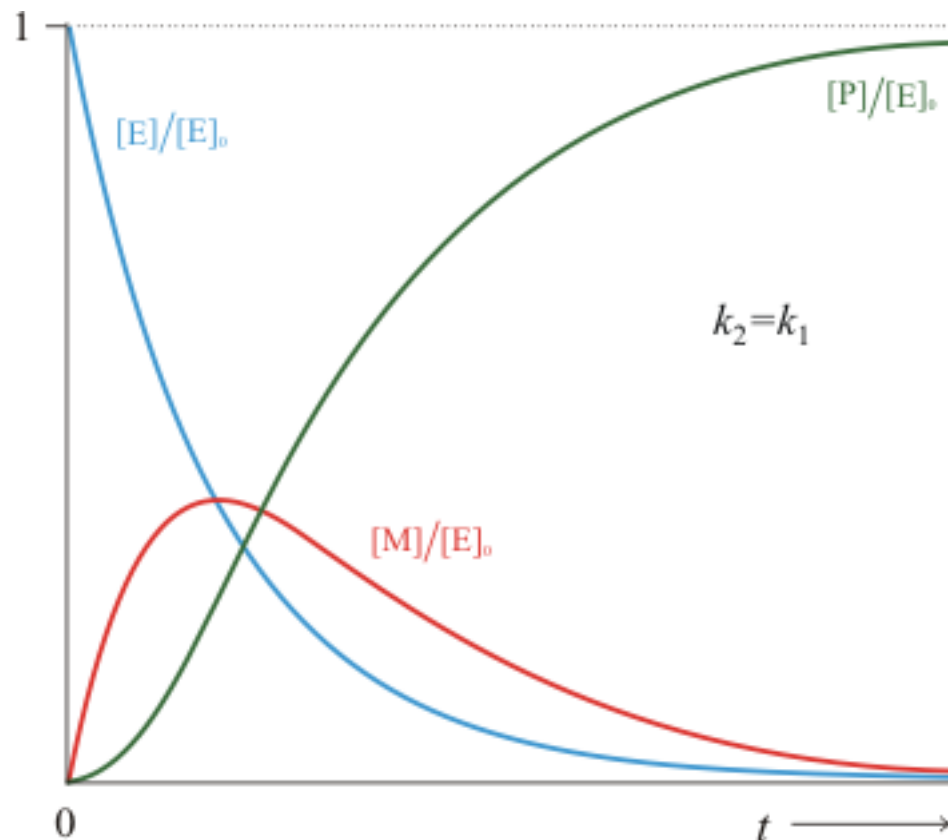
$$[E]_0 \neq 0; \quad [M]_0 = [P]_0 = 0; \quad [E] + [M] + [P] = [E]_0$$

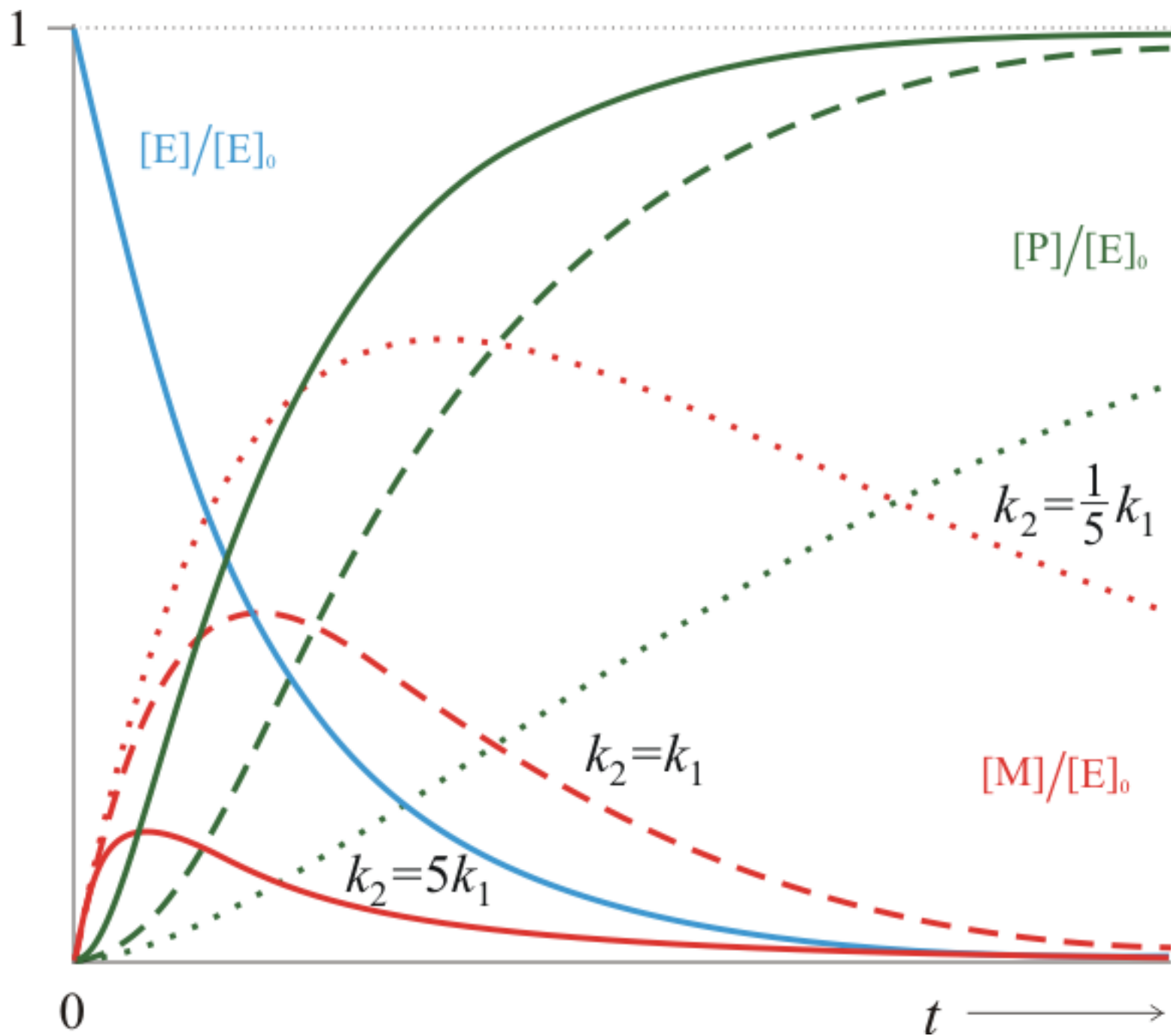
.....

$$(1): \quad [E] = [E]_0 \exp(-k_1 t) \rightarrow (2)$$

$$(2): \quad [M] = [E]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \{ \exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t) \} \rightarrow (3)$$

$$(3): \quad [P] = \frac{[E]_0}{k_2 - k_1} \{ 1 + k_1 \exp(-k_2 t) - k_2 \exp(-k_1 t) \}$$





maximum  $[M] = [M]_{\max}$  :

$$\frac{d[M]}{dt} = 0 = -[E]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left\{ k_1 \exp(-k_1 t_{\max}) - k_2 \exp(-k_2 t_{\max}) \right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow k_1 \exp(-k_1 t_{\max}) = k_2 \exp(-k_2 t_{\max}) \Rightarrow \ln \frac{k_1}{k_2} = (k_1 - k_2) t_{\max}$$

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2};$$

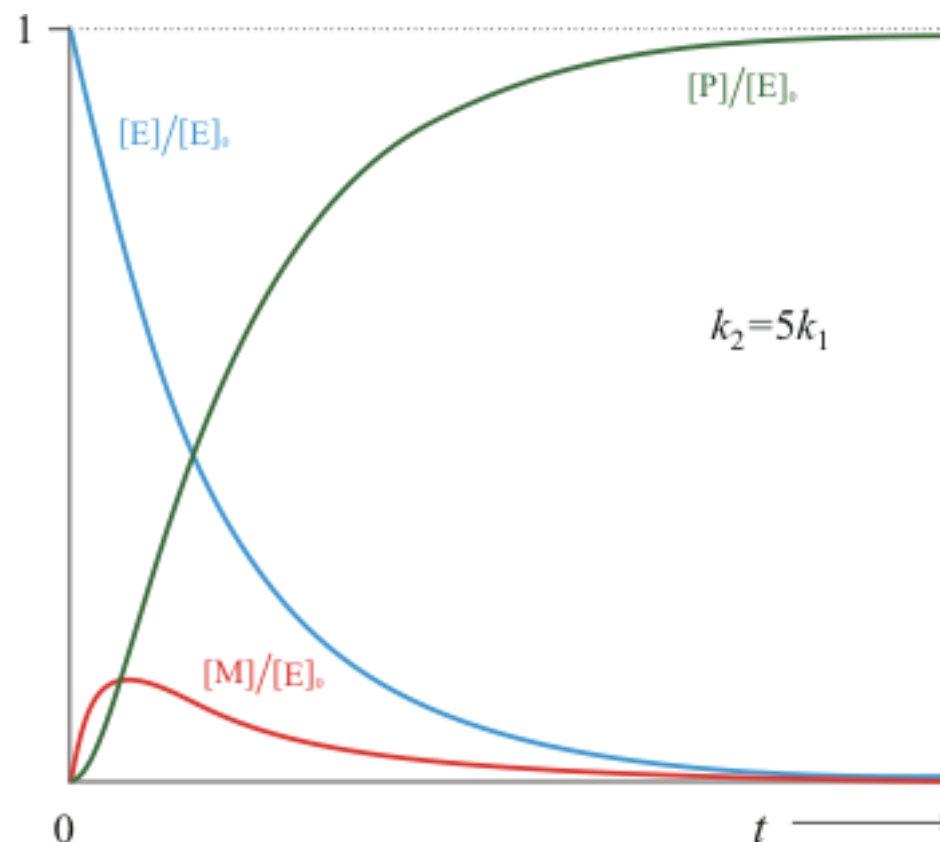
$$\lim_{k_1 \rightarrow k_2} t_{\max} = \frac{1}{k}$$

## RYCHLOST URČUJÍCÍ KROK:

$$k_2 > k_1 \Rightarrow e^{-k_2 t} \ll e^{-k_1 t}, k_2 - k_1 \approx k_2$$

$$[P] \approx [E]_0 \left\{ 1 - \exp(-k_1 t) \right\}$$

$$k_1 > k_2 \Rightarrow \dots$$



## PŘIBLÍŽENÍ STACIONÁRNÍHO STAVU (Bodensteinův princip)

náročnost analytického řešení soustavy diferenciálních rovnic prudce narůstá se složitostí mechanismu

*po většinu reakční doby jsou koncentrace reaktivních meziproductů konstantní a nízké*

$$\frac{d[M]}{dt} = k_1[E] - k_2[M], \quad [E] = [E]_0 \exp(-k_1 t), \quad [M] = [E]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \{ \exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t) \}$$

$$\frac{d[M]}{dt} = k_1 [E]_0 e^{-k_1 t} - k_2 [E]_0 \frac{k_1 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})}{k_2 - k_1} = [E]_0 \left\{ \frac{\cancel{k_1 k_2 e^{-k_1 t}} - k_1 k_1 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} - \frac{\cancel{k_1 k_2 e^{-k_1 t}} - k_1 k_2 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right\} =$$

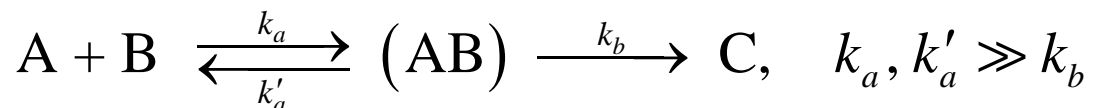
$$= k_1 [E]_0 \left\{ \frac{k_2 e^{-k_2 t} - k_1 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right\} = k_1 [E]_0 \left\{ \frac{\frac{k_2 e^{-k_2 t}}{e^{-k_1 t}} - \frac{k_1 e^{-k_1 t}}{e^{-k_1 t}}}{k_2 - k_1} \right\} e^{-k_1 t} = k_1 [E]_0 \left\{ \frac{k_2 e^{(k_1 - k_2)t} - k_1}{k_2 - k_1} \right\} e^{-k_1 t};$$

pro  $k_2 \gg k_1$  (rychlost určující krok  $E \longrightarrow M$ ) a pro  $t \gg 1/k_1$  ( $k_1 t \gg 1$ ):  $\boxed{\frac{d[M]}{dt} \approx 0}$

$\frac{d[M]}{dt} = k_1[E] - k_2[M] = 0$  ... diferenciální rovnice přejde na algebraický vztah:  $[M] = \frac{k_1}{k_2}[E]$

## PREEKVILIBRIUM

mobilní rovnováha před chemickou reakcí



$$K = \left\{ \frac{[(AB)]}{[A][B]} \right\}_{\text{ROV}} = \frac{k_a}{k'_a}; \quad \frac{d[(AB)]}{dt} = k_a [A][B] - k'_a [(AB)] - \underbrace{k_b [(AB)]}_{\text{zanedbáme}}$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_b [(AB)] = k_b K [A][B] = k [A][B]; \quad k = k_b K = \frac{k_a k_b}{k'_a}$$

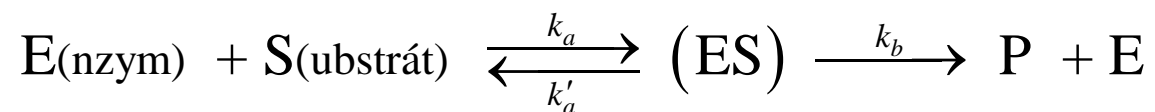
*př*:  $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$  (experimentálně 3. řád, ale ne trimolekulární)



je-li předřazená rovnovážná reakce silně exotermní, může  $k$  s teplotou klesat

$$"E_a" < 0 \quad \dots \quad k \propto \exp(-E_a / RT) \times \exp(-\Delta_r H^\ominus / RT)$$

## MICHAELIS - MENTENová



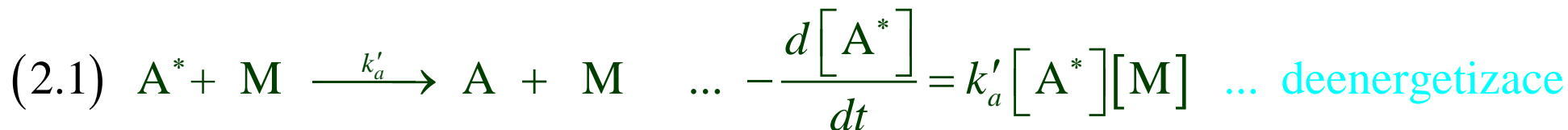
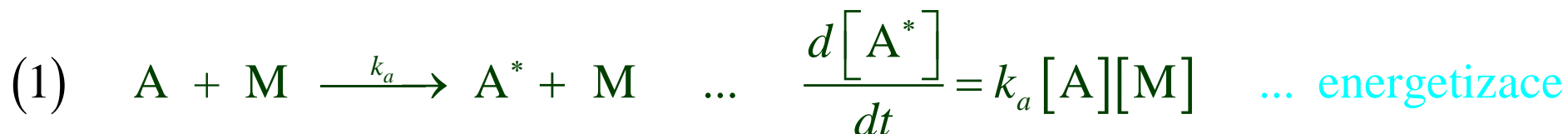
$$\text{Bodenstein: } \frac{d[(\text{ES})]}{dt} = 0 = k_a [\text{E}][\text{S}] - k'_a [(\text{ES})] - k_b [(\text{ES})]$$



## MONOMOLEKULÁRNÍ REAKCE (g) (s inertním plynem M)

- v (g) vykazuje řada reakcí 1. řád ... (?) monomolekulární rychlost určující krok
- k energetizaci dochází bimolekulární srážkou ... 1. řád (?)

### Lindenmannův - Hinshelwoodův mechanismus



$$\text{Bodnstein: } \frac{d[A^*]}{dt} = 0 = k_a [A][M] - k'_a [A^*][M] - k_b [A^*] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [A^*] = \frac{k_a [A][M]}{k_b + k'_a [M]} \quad \dots \quad \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_a k_b [A][M]}{k_b + k'_a [M]}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_a k_b [A][M]}{k_b + k'_a [M]}$$

vysoký  $p_M$  ... rychlost energetizace  $>$  rychlost tvorby P

$$k'_a [A^*] [M] \gg k_b [A^*]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_a k_b}{k'_a} [A] \quad \dots \quad \text{1. řád}$$

nízký  $p_M$  ... rychlost energetizace  $<$  rychlost tvorby P

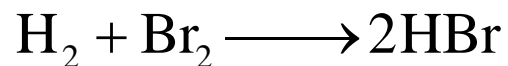
$$k'_a [A^*] [M] \ll k_b [A^*]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_a [A][M] \quad \dots \quad \text{2. řád} \quad (\text{jako preekvilibrum})$$

ze znalosti mechanismu plyne rychlostní zákon

# SLOŽITÁ REAKČNÍ SCHÉMATA

## ŘETĚZOVÉ REAKCE

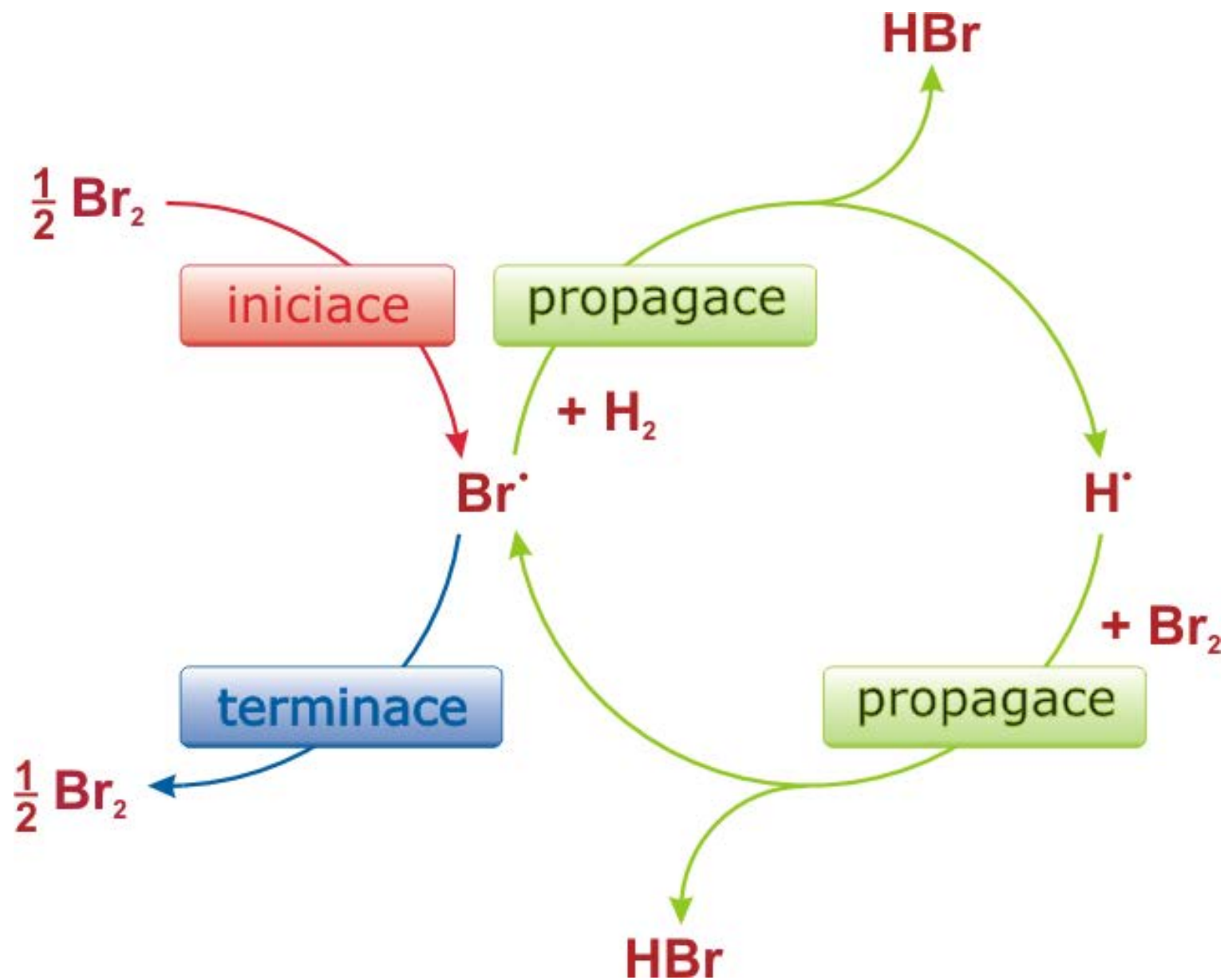


mechanismus:



$\text{Br}^\bullet$  a  $\text{H}^\bullet$  nosiče (centra) řetězu

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]}$$



## FOTOCHEMICKÉ REAKCE

princip fotochemické ekvivalence

na jeden absorbovaný foton připadá

jedna excitovaná molekula (selhává u laserů)

kvantový výtěžek fotoreakce

$$\Phi = \frac{\text{počet spotřebovaných | vytvořených molekul}}{\text{počet absorbovaných fotonů}}$$

příklad:

pro produkci metylových radikálů z azometanu:



$$\Phi = 2$$

řetězové fotoreakce mohou mít  $\Phi \gg 1$

## KATALÝZA

pozitivní (negativní - inhibice); heterogenní | homogenní

fenomenologicky: zvýšení reakční rychlosti ... **jiný mechanismus**

katalýza nemění polohu rovnováhy

nekatalyzovaný rozklad  $\text{H}_2\text{O}_2$  ...  $E_a = 76 \text{ kJ mol}^{-1}$

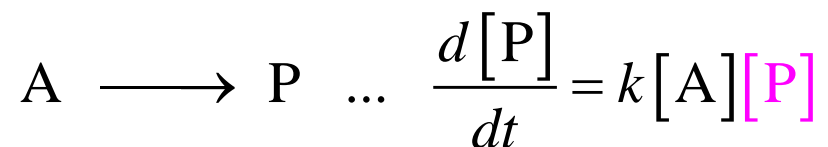
+  $\text{I}^-$  ...  $E_a = 57 \text{ kJ mol}^{-1}$  ... 2000 × rychlejší

sacharóza  $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+}$  ...  $E_a = 107 \text{ kJ mol}^{-1}$

sacharóza  $\xrightarrow{\alpha\text{-glukosidáza}}$  ...  $E_a = 36 \text{ kJ mol}^{-1}$  ...  $10^{12}$  × rychlejší

## AUTOKATALÝZA

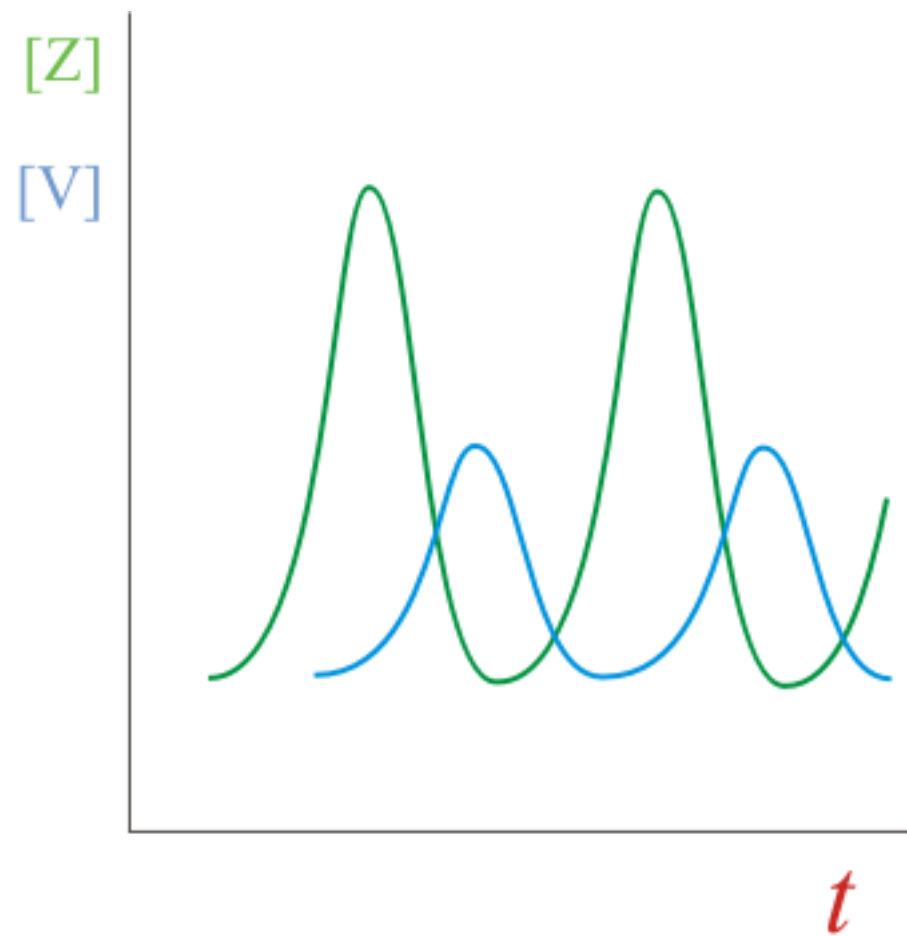
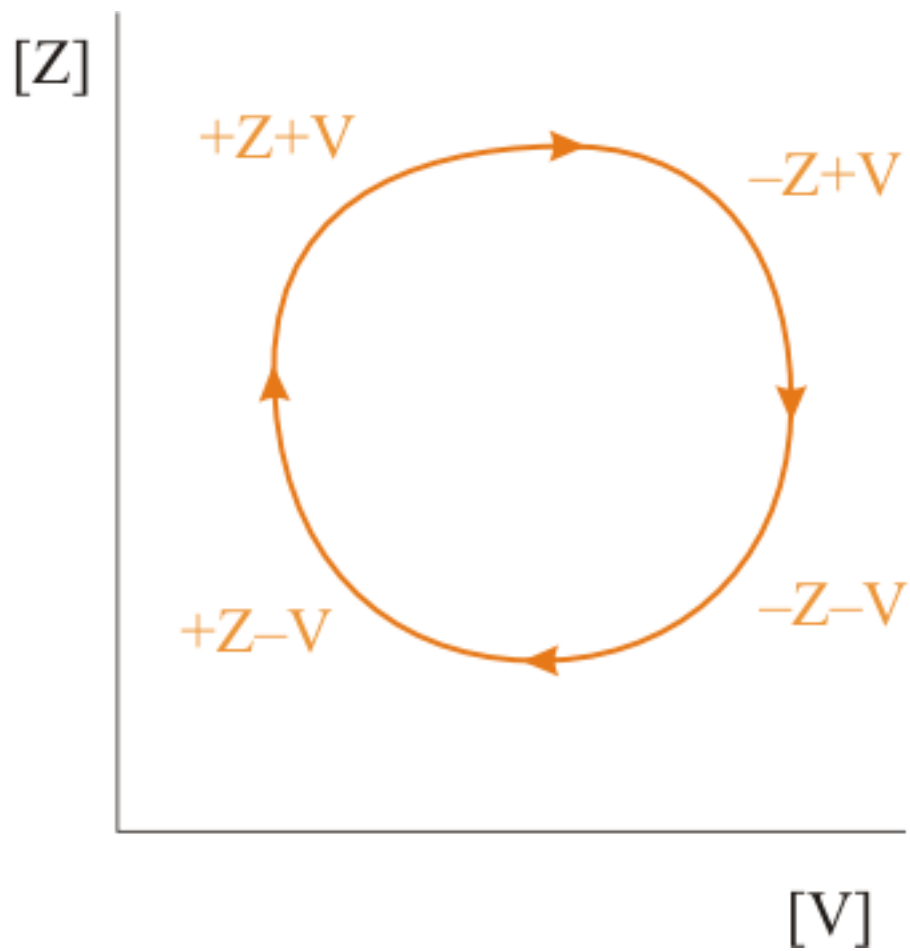
zvýšení reakční rychlosti způsobené produkty



autokatalýza je podmínkou chemických oscilací (v čase a/nebo prostoru)

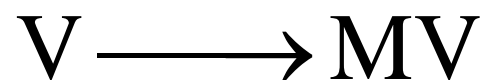
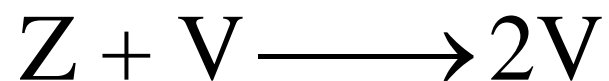
*př* : produkce ATP v glykolýza

(všechny metabolity oscilují se stejnou periodou a různými fázemi)





# Lotka 1920



sumární reakce:



## Brusselátor (Ilya Prigogine)

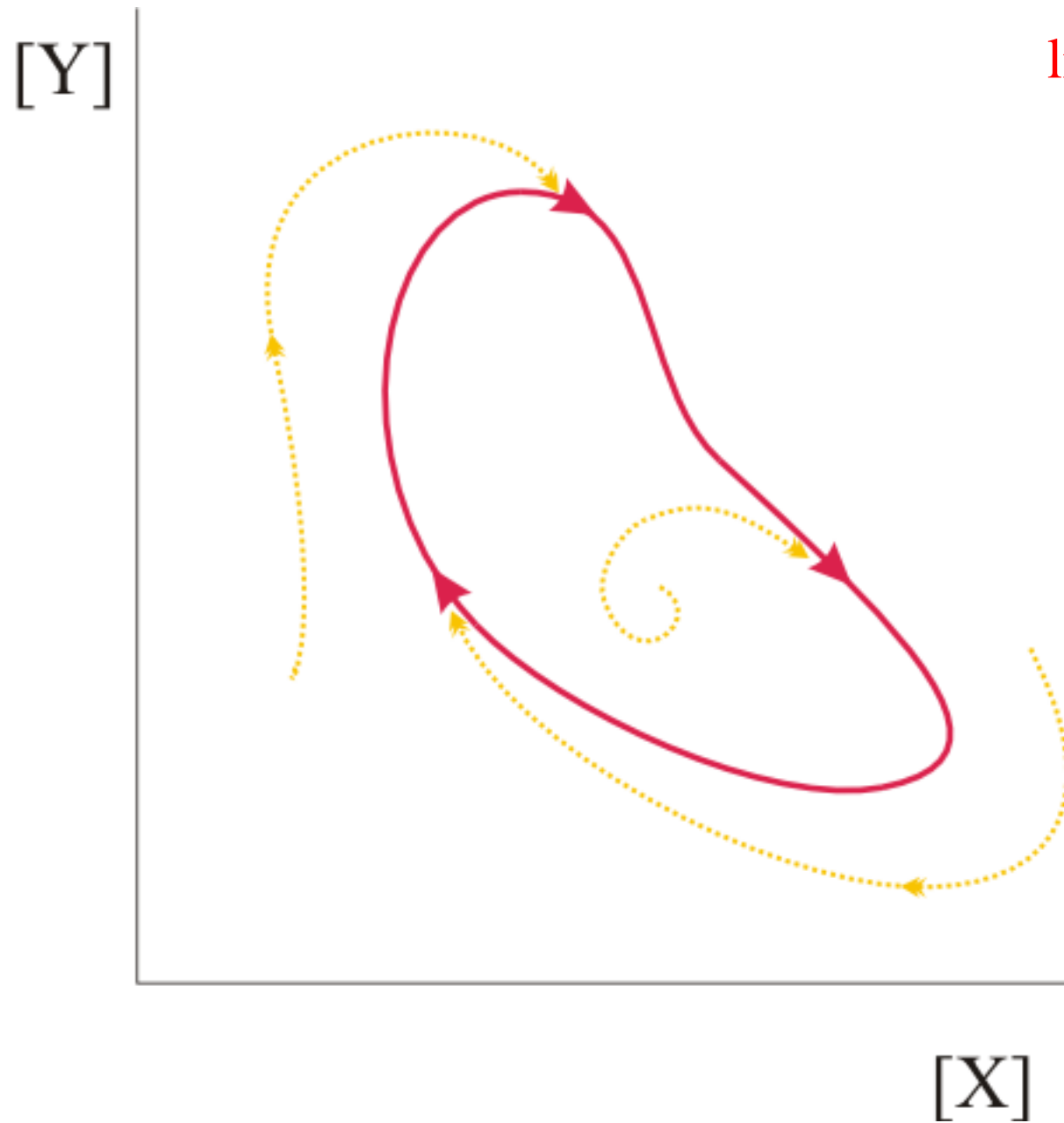


$[A]$ ,  $[B]$  udržovány konstantní

... pseudostacionární stav

$[X]$ ,  $[Y]$  proměnné

**limitní cyklus** ... nezávisí na  $[X]_0$ ,  $[Y]_0$



limitní cyklus

## Oregonátor (Noyes)



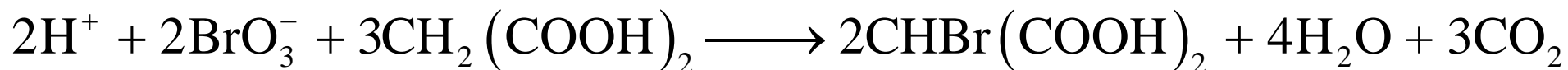
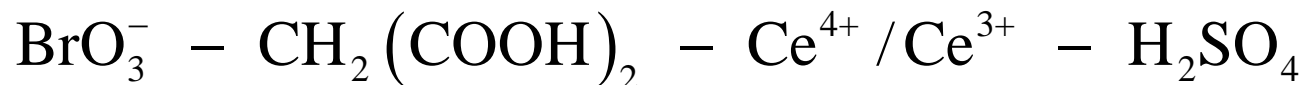
$[A], [B], [C], [D] \dots$  konstantní



X:  $\text{HBrO}_3$  Y:  $\text{Br}^-$  Z:  $\text{Ce}^{4+}$

Belousov - Žabotinsky (min. 18 kroků a 21 částic)

kyselina malonová v kyselém prostředí



osciluje: barva, redoxní potenciál,  $[\text{Br}^-]$ , ... jen meziprodukty

## PODMÍNKY OSCILACÍ

- (1) reakce musí být **daleko od rovnováhy**
- (2) **autokatalytický krok** (nelinearita, zpětná vazba)
- (3) **bistabilita** ...  $\frac{d[Z]}{d[V]}$  je malé  $2 \times$  pro jednu hodnotu  $[V]$

prostorové oscilace

(order out of chaos), **uspořádávání, strukturalizace**

*Dum spiro, spero. → Dum oscillo, spero.*

System (živý organismus) se může vymknout z působnosti strogých

a krušných zákonů termodynamiky, když opustí jejich království (blízko rovnováhy).

Je to však jen výlet, zpáteční jízdenka je v ceně :-)