

Chemická kinetika

Dominik Heger

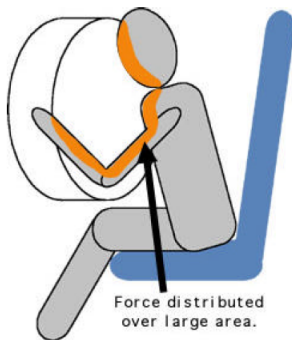
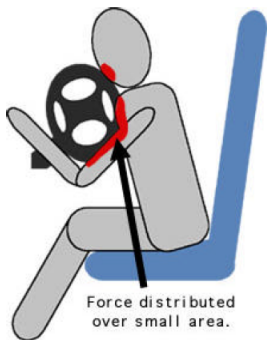
Masaryk University

hegerd@chemi.muni.cz

C4020 Pokročilá fyz. chem.

- 1 Shrnutí minulého
- 2 Průměrná a okamžitá rychlost chemické reakce
- 3 Chemická kinetika v grafech
- 4 Metody stanovení rychlostních rovnic a konstant
- 5 Různě rychlé reakce a jejich měření

Bezpečnostní airbagy

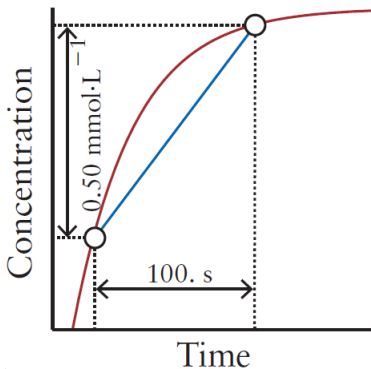


<http://www.chemistry.wustl.edu/edu-dev/LabTutorials/Airbags/airbags.html>

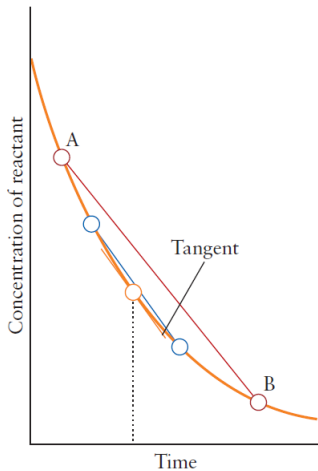
Průměrná rychlost chemické reakce

Př. Pro reakci vodíku s jodem je pozorovaná rychlost vzniku HI. Za 100 vteřin se koncentrace zvýšila za 0.50 mmol l^{-1} na 4.00 mmol l^{-1} .

- Jaká je průměrná rychlost vzniku HI?



Průměrná a okamžitá rychlost chemické reakce



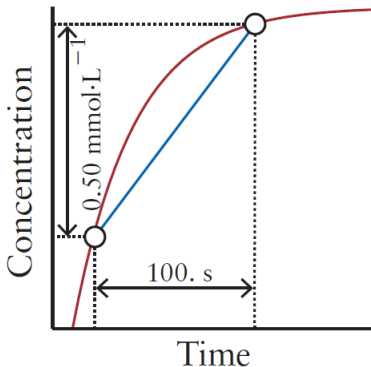
$$v_{\text{průměrná}} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

$$v_{\text{okamžitá}} = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

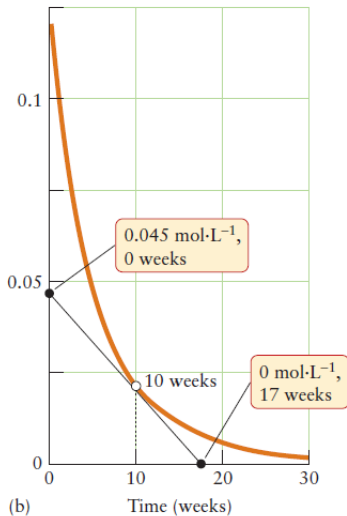
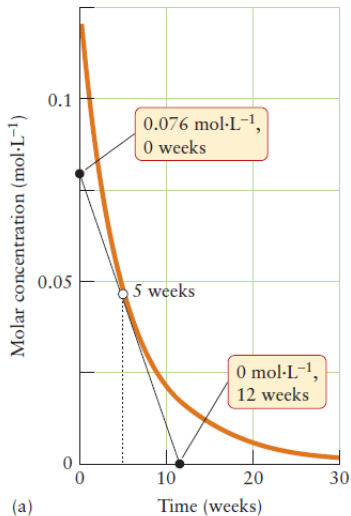
Průměrná a okamžitá rychlost chemické reakce

Př. Pro reakci vodíku s jodem je pozorovaná rychlost vzniku HI. Za 100 vteřin se koncentrace zvýšila za 3.50 mmol l^{-1} na 4.00 mmol l^{-1} .

- Jaká je průměrná rychlost vzniku HI?
Reakce probíhá podle rovnice: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$
- Jaká je průměrná rychlost reakce?

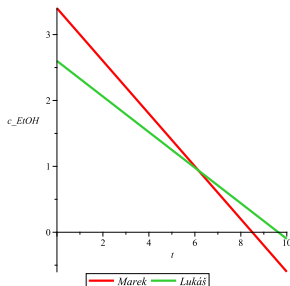


Okamžitá rychlost reakce se mění v průběhu reakce



Chemická kinetika v grafech - příklady (1)

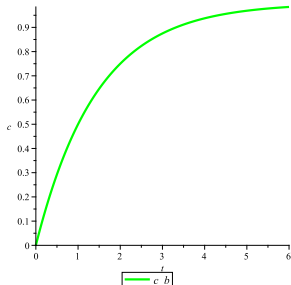
Vynesena je koncentrace etanolu v krvi dvou pijanů (Marka a Lukáše), kteří mají stejnou hmotnost.



- 1 Který z nich si zavalil více?
- 2 Který má rychlejší metabolismus na odbourávání etanolu?
- 3 Který může první zasednout za volant?

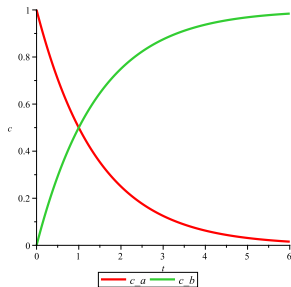
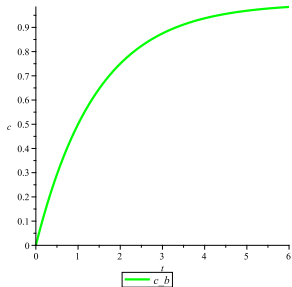
Chemická kinetika v grafech - příklady (2)

Pro reakci $A \rightarrow B$ je vznik produktu znázorněn následujícím grafem. Naznač počáteční koncentraci látky A a průběh jejího poklesu.



Chemická kinetika v grafech - příklady (2)

Pro reakci $A \rightarrow B$ je vznik produktu znázorněn následujícím grafem. Naznač počáteční koncentraci látky A a průběh jejího poklesu.

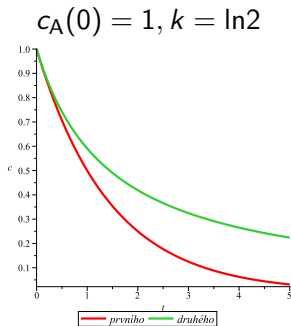
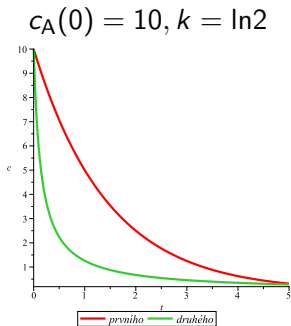


Chemická kinetika v grafech - příklady (3)

Uvažme pokles koncentrace látky A pro unimolekulární a bimolekulární elementární reakce s rychlostní konstantou o stejné hodnotě (pochopitelně nikoli stejném fyzikálním rozměru). Pro vysokou a nízkou koncentraci látky A nakresli závislost koncentrace na čase tak, aby bylo vidět, který pokles je rychlejší.

Chemická kinetika v grafech - příklady (3)

Uvažme pokles koncentrace látky A pro unimolekulární a bimolekulární elementární reakce s rychlostní konstantou o stejné hodnotě (pochopitelně nikoli stejném fyzikálním rozměru). Pro vysokou a nízkou koncentraci látky A nakresli závislost koncentrace na čase tak, aby bylo vidět, který pokles je rychlejší.



Chemická kinetika v grafech - příklady (4)

Z látky **A** vznikají dva produkty (**1**, **2**) s rychlostními konstantami $k_1 = 5 \text{ s}^{-1}$ a $k_2 = 10 \text{ s}^{-1}$. Nakresli průběhy koncentrací pro A, 1 a 2 v čase, když $c_A(0) = 1\text{M}$, a $c_1(0) = c_2(0) = 0$.

Důležité jsou:

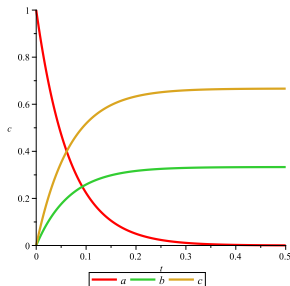
- 1 Správný průběh poklesu koncentrace látky A včetně hodnot časů.
- 2 Správný průběh a konečné koncentrace látek 1 a 2.

Chemická kinetika v grafech - příklady (4)

Z látky **A** vznikají dva produkty (**1**, **2**) s rychlostními konstantami $k_1 = 5 \text{ s}^{-1}$ a $k_2 = 10 \text{ s}^{-1}$. Nakresli průběhy koncentrací pro A, 1 a 2 v čase, když $c_A(0) = 1\text{M}$, a $c_1(0) = c_2(0) = 0$.

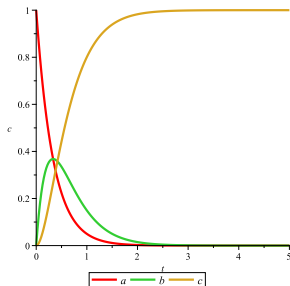
Důležité jsou:

- 1 Správný průběh poklesu koncentrace látky A včetně hodnot časů.
- 2 Správný průběh a konečné koncentrace látek 1 a 2.



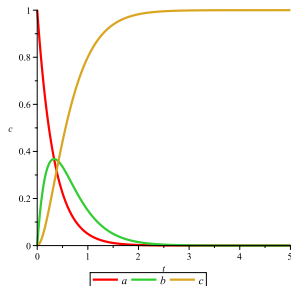
Chemická kinetika v grafech - příklady (5)

Jakému reakčnímu schématu odpovídají průběhy koncentrací znázorněné na obrázku?



Chemická kinetika v grafech - příklady (5)

Jakému reakčnímu schématu odpovídají průběhy koncentrací znázorněné na obrázku?



Následné reakce: $A \rightarrow B \rightarrow C$

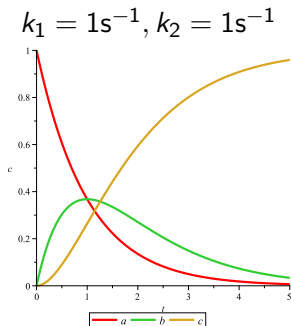
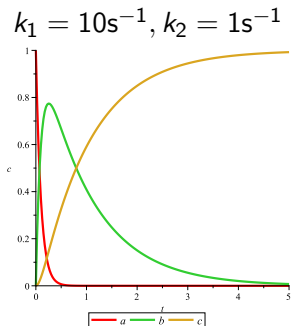
$$k_1 = 3 \text{ s}^{-1}, k_2 = 3 \text{ s}^{-1}$$

Chemická kinetika v grafech - příklady (6)

Uvažme následnou reakci s jedním meziproduktem. Nakresli průběhy koncentrací látek A, B, C pro dva případy, které se od sebe liší jen rychlostní konstantou prvního kroku ($k_1^I > k_1^{II}$). Dbejme zejména na rychlost poklesu c_A a maximální dosaženou koncentraci B.

Chemická kinetika v grafech - příklady (6)

Uvažme následnou reakci s jedním meziproduktem. Nakresli průběhy koncentrací látek A, B, C pro dva případy, které se od sebe liší jen rychlostní konstantou prvního kroku ($k_1^I > k_1^{II}$). Dbejme zejména na rychlost poklesu c_A a maximální dosaženou koncentraci B.

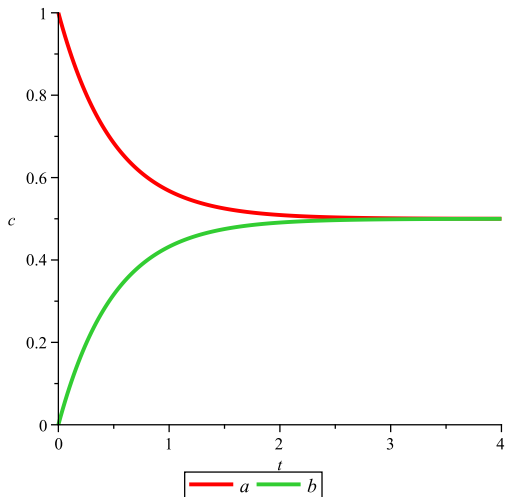


Chemická kinetika v grafech - příklady (7)

Nakresleme průběhy koncentrací látek A a B pro vratnou reakci, kde $k_1 = k_2 = 1$ pokud vyjdeme z počátečních koncentrací $c_A = 1$ M, $c_B = 0$ M.

Chemická kinetika v grafech - příklady (7)

Nakresleme průběhy koncentrací látek A a B pro vratnou reakci, kde $k_1 = k_2 = 1$ pokud vyjdeme z počátečních koncentrací $c_A = 1$ M, $c_B = 0$ M.

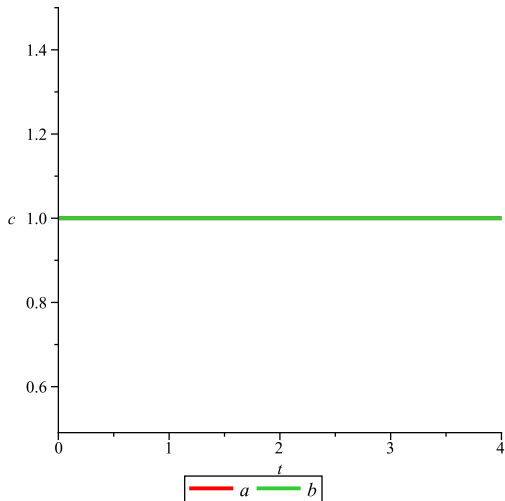


Chemická kinetika v grafech - příklady (8)

Nakresleme průběhy koncentrací látek A a B pro vratnou reakci, kde $k_1 = k_2 = 1$ pokud vyjdeme z počátečních koncentrací $c_A = 1$ M, $c_B = 1$ M.

Chemická kinetika v grafech - příklady (8)

Nakresleme průběhy koncentrací látek A a B pro vratnou reakci, kde $k_1 = k_2 = 1$ pokud vyjdeme z počátečních koncentrací $c_A = 1$ M, $c_B = 1$ M.

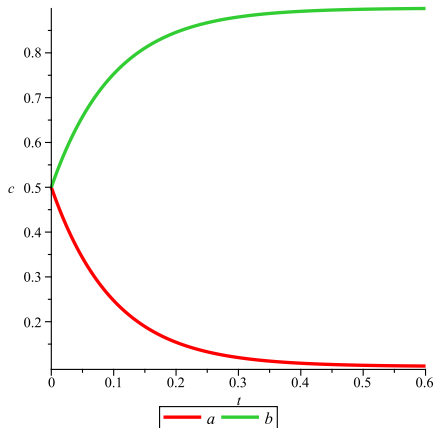


Chemická kinetika v grafech - příklady (9)

Nakresleme průběhy koncentrací látek A a B pro vratnou reakci, kde $k_1 = 9$, $k_2 = 1$ pokud vyjdeme z počátečních koncentrací $c_A = 0.5$ M, $c_B = 0.5$ M. Dejme pozor zejména na výsledné koncentrace a rychlost ustavení rovnováhy.

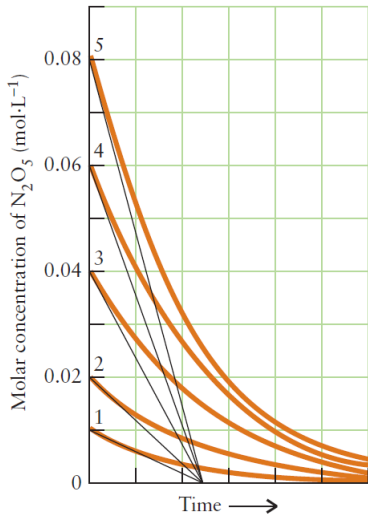
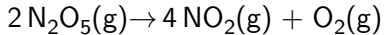
Chemická kinetika v grafech - příklady (9)

Nakresleme průběhy koncentrací látek A a B pro vratnou reakci, kde $k_1 = 9$, $k_2 = 1$ pokud vyjdeme z počátečních koncentrací $c_A = 0.5$ M, $c_B = 0.5$ M. Dejme pozor zejména na výsledné koncentrace a rychlost ustavení rovnováhy.

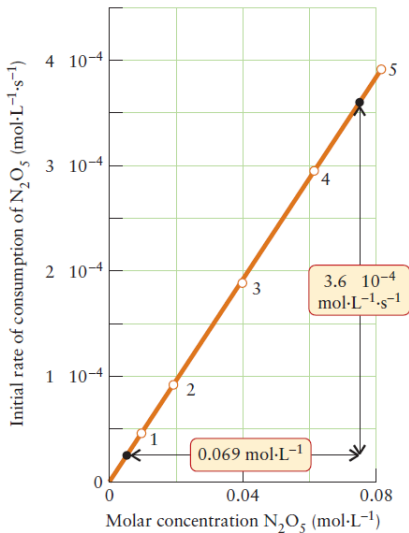
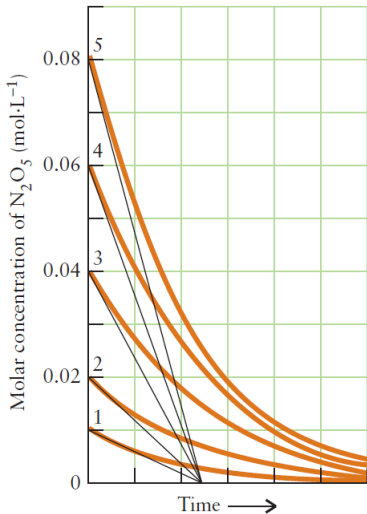
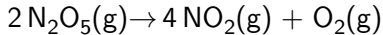


- Metoda počátečních rychlostí
- Izolační metoda

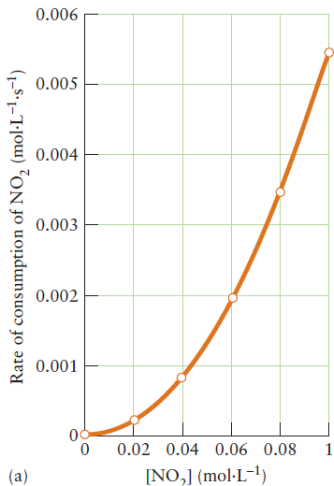
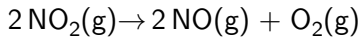
Metoda počátečních rychlostí (první řád)



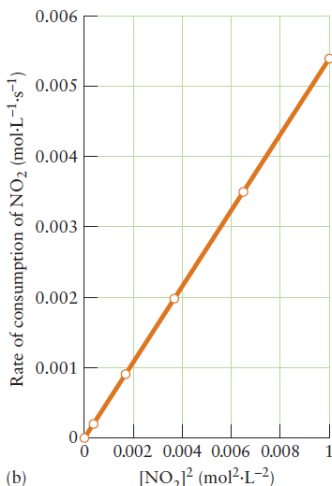
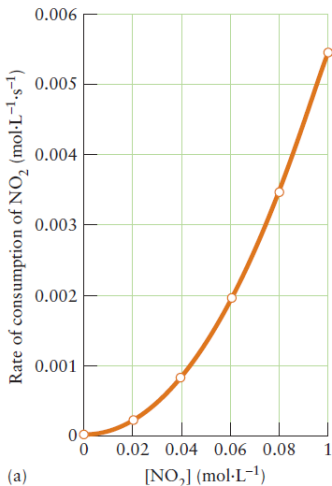
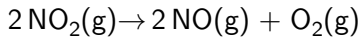
Metoda počátečních rychlostí (první řád)



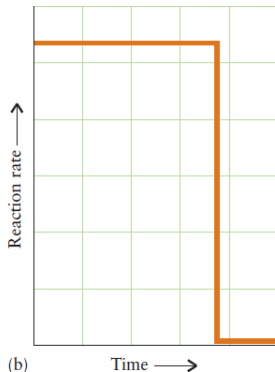
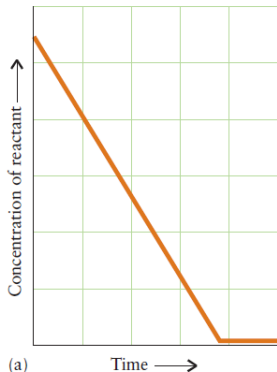
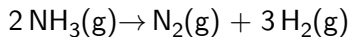
Metoda počátečních rychlostí (druhý řád)



Metoda počátečních rychlostí (druhý řád)



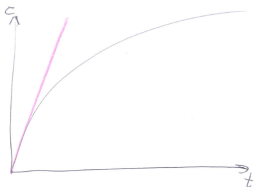
Metoda počátečních rychlostí (nultý řád)



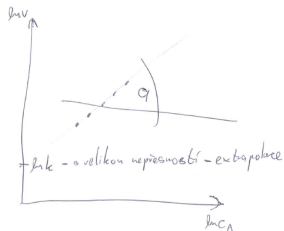
Metoda počátečních rychlostí - obecně

Spočívá v naměření rychlostí z počátku reakce a jejich vhodného vynesení za účelem stanovení mocnin v rychlostní rovnici.

Metoda počátečních rychlostí



$$v = k c_A^a$$
$$\ln v = \ln k + a \ln c_A$$

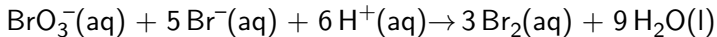


Potřeba experimentu

Reaction	Rate law*
Gas phase $\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2 \text{HI}$	$k[\text{H}_2][\text{I}_2]$
$2 \text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	$k[\text{HI}]^2$
$2 \text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k[\text{N}_2\text{O}_5]$
$2 \text{N}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$	$k[\text{N}_2\text{O}]$
$2 \text{NO}_2 \longrightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$	$k[\text{NO}_2]^2$
$\text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow 2 \text{CH}_3$	$k[\text{C}_2\text{H}_6]$

Rychlostní zákon je třeba zjistit experimentálně - nelze jej vyčíst ze stechiometrie zapsané reakce.

Př. Metoda počátečních rychlostí pro více komponentní systém



Pro koncentrace jednotlivých komponent uvedené v tabulce byly stanoveny počáteční rychlosti. Jaká je rychlostní rovnice?

Experiment	Initial concentration ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)			Initial rate ($\text{mmol BrO}_3^- \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
	BrO_3^-	Br^-	H_3O^+	
1	0.10	0.10	0.10	1.2
2	0.20	0.10	0.10	2.4
3	0.10	0.30	0.10	3.5
4	0.20	0.10	0.15	5.5

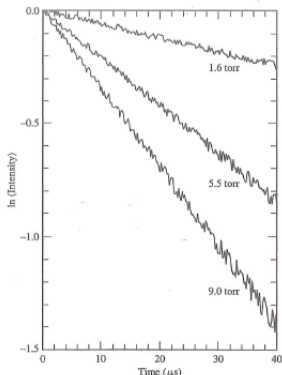
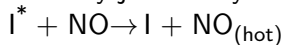
Některé metody stanovení rychlostních rovnic a konstant

- Metoda počátečních rychlostí
- Izolační metoda

Izolační metoda

Zjednodužit si reakci tak, aby byly nastaveny podmínky pseudoprvního řádu.

Př. Jaký je řád a rychlostní konstanta pro následující reakci?

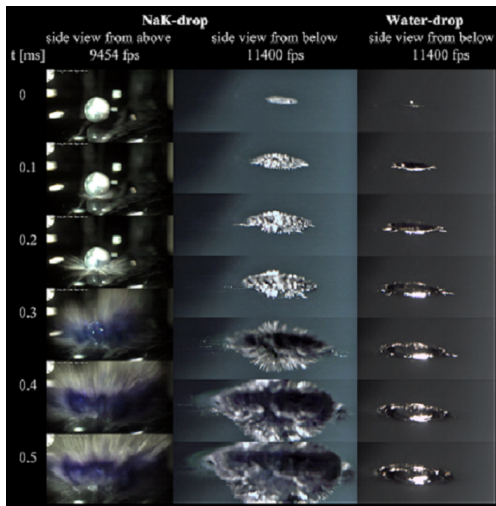


p_{NO}/torr	směrnice/ μs^{-1}
1.6	-0.627×10^{-2}
5.5	-0.213×10^{-1}
9	-0.349×10^{-1}

Figure 2.6

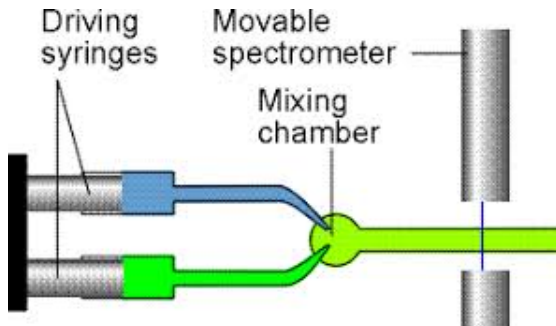
- Odebírání vzorků
- Metoda zastavení reakce (quenching)
- In situ metody (na původním místě)
- Flow metody
- Stop-flow metody
- Relaxační metody, využívající náhlé vychýlení z rovnováhy, př. teplotní skok, skok tlaku, světlem způsobená změna - fluorescenční metody, záblesková fotolýza
- Femtosekundové pump-probe metody

Rychlost letícího sodíku do vody a vytrhávání elektronů

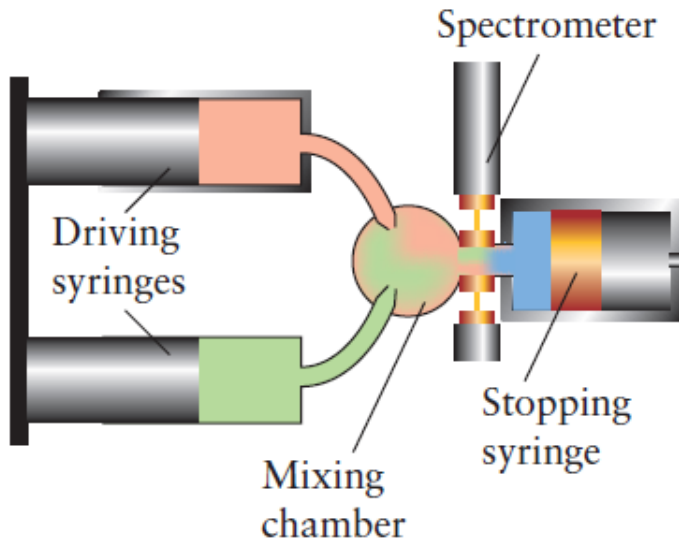


Pavel Jungwirth

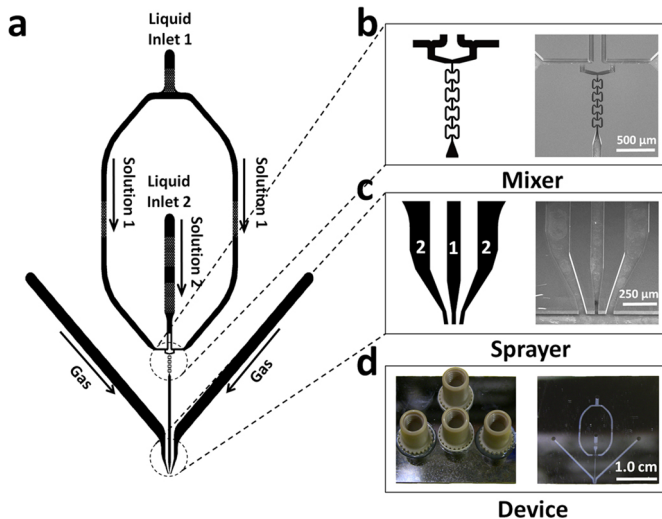
Flow metoda



Stop-flow metoda

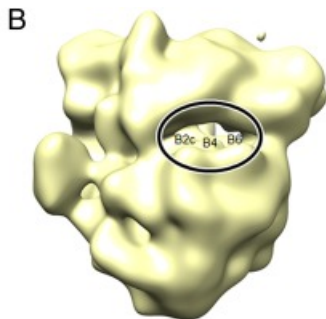
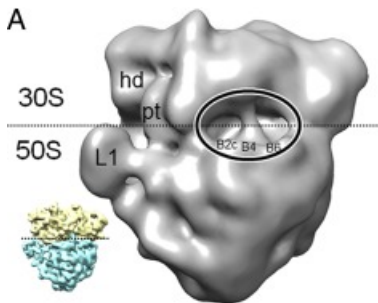


Mixing-Spraying Devices metoda

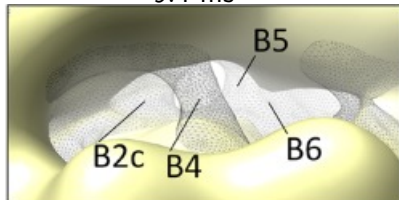


Tapu Shaikh: J Struct Biol. 2009 Dec; 168(3): 388–395.

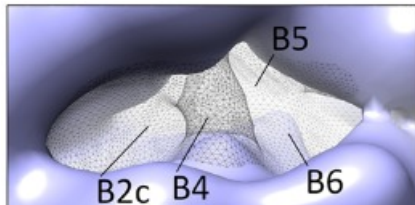
Mixing-Spraying Devices metoda



9.4 ms



43 ms



Proc Natl Acad Sci U S A. 2014 Jul 8; 111(27):9822–9827.



Záblesková fotolýza

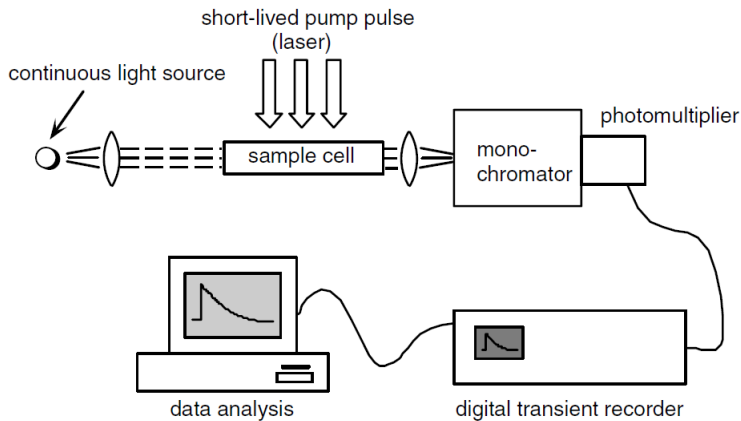


Figure 3.14 Kinetic setup for flash photolysis

Pump-probe metody

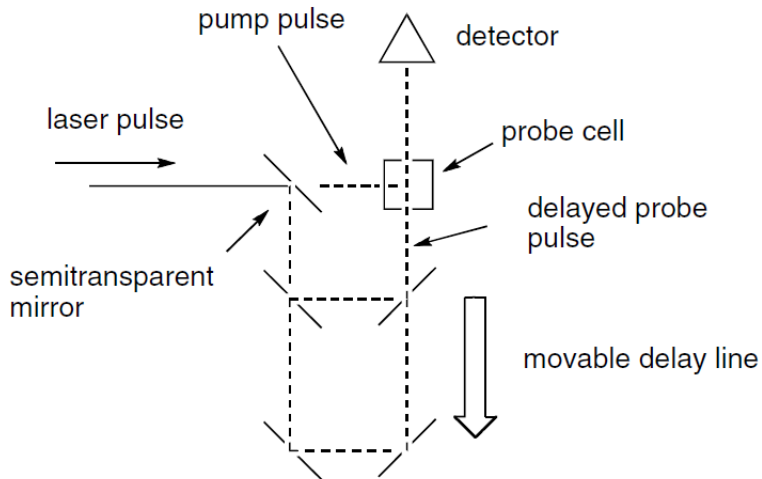
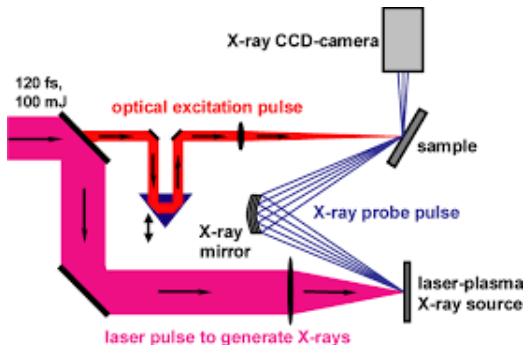
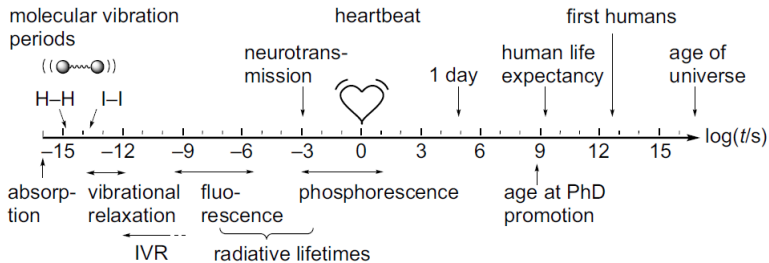


Figure 3.16 Conceptual design of a pump-probe apparatus

Pump-probe X-ray



Časová škála



Peter Atkins, Loretta Jones: Chemical principles, The Quest for Insight.
Methods Cell Biol. 2008;84:445-77.