

Chemická kinetika

Markéta Munzarová, Dominik Heger

Masaryk University

hegerd@chemi.muni.cz

C4020 Fyz. chem. II, 2019

„Největším nepřítelem poznání není nevědomost, ale iluze poznání.“

Stephan Hawking

K rozvoji vědy dochází teprve po přiznání, že současná vysvětlení byla nedostatečná.

Sapiens - Stručné dějiny lidstva, Yuval Noah Harari

Atkins, de Paula: Fyzikální chemie,
Raymond Chang, John Toman: Physical Chemistry for the Chemical
Sciences

<https://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/FCH4Mgr.pdf>

<https://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/BREBALL.pdf>

https://is.muni.cz/auth/do/rect/el/estud/prif/js11/fyz_chem/web/index.htm

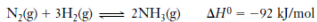
Kenneth Connors: Chemical Kinetics, The Study of reaction Rates in
Solution

Paul Houston: Chemical Kinetics and Reaction Dynamics

**Petr Klán, Jakob Wirz: Photochemistry of Organic Compounds, p.
99**

Anslyn, Dougherty: Modern Physical Organic Chemistry

Syntéza amoniaku (Haber-Boschova)



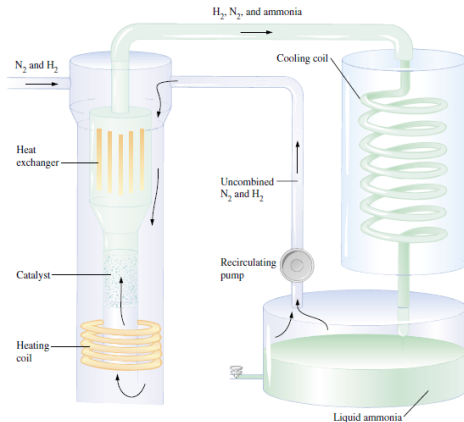
$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = 3.6 \times 10^8 \quad (\text{at } 25^\circ\text{C})$$

Fritz Haber



$$\Delta_r H^\ominus = -92.6 \text{ kJ/mol}, \Delta_r S^\ominus = -198.4 \text{ J/mol}$$

Průmyslová výroba amoniaku

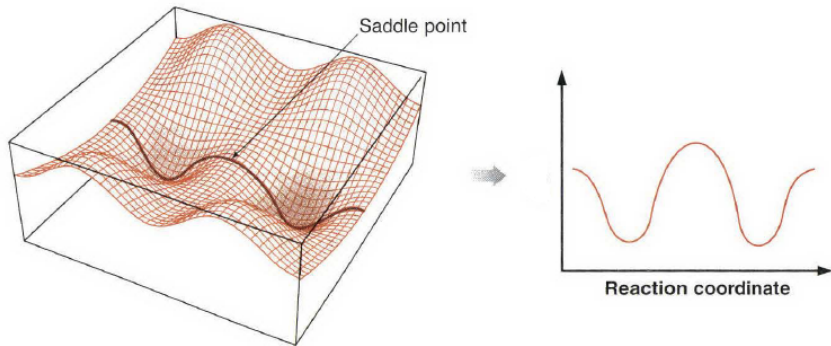


- Důvod a smysl chemické kinetiky
- Plochy potenciální energie
- **Základní** pojmy a koncepty
- **Rychlostní rovnice** v diferenciálním a integrálním tvaru
- Typické kroky v **reakčních mechanismech**: paralelní (bočné) reakce, následné reakce, reakce blížící se rovnováze (protisměrné, vratné reakce)
- Typická **přiblížení** využívaná ke zjednodušení kinetických rovnic: aproximace pseudoprvního řádu, předřazená rovnováha, hypotéza ustáleného stavu
- **Komplexní reakce** (Lindemannův mechanismus unimolekulárního rozkladu, homogenní katalýza)

- Kinetika x dynamika
- Plochy potenciální energie
- Princip mikroskopické reversibility
- Molekularita
- **Arrheniova rovnice**

- Chemická kinetika
 - zkoumá, jak rychle se reakční směs přemění v produkty v závislosti na koncentracích, teplotě, katalyzátoru,...
 - makroskopická pozorování
- Reakční dynamika
 - analyzuje reakci na molekulární úrovni
 - mikroskopický popis reakcí

Plochy potenciální energie - PES (Potential Energy Surfaces)



Cíl chemické kinetiky: Získat dobrou mikroskopickou představu o reakcích na základě makroskopicky pozorovaných rychlostí. To je, zvědět **reakční mechanismus**.

Teorie aktivovaného komplexu (Eyring)

- reakční cestu od eduktů k produktům můžeme reprezentovat cestou nejnižších energetických nároků – **reakční koordinátou**
- reakční koordináta postihuje příslušný, synchronní **pohyb jader**
- na energetické hyperploše (PES) tato cesta vede nejnižše ležícím **sedlovým bodem**
- stav, kterým prochází edukty na cestě k produktům se nazývá **tranzitním stavem**
- maximální hodnota energie podél reakční koordináty (v sedlovém bodě PES) určuje **geometrii aktivovaného komplexu**
- rozdíl energie aktivovaného komplexu a eduktů je **aktivační energie**

Reakční koordináta

$3N-5(4)$
PES

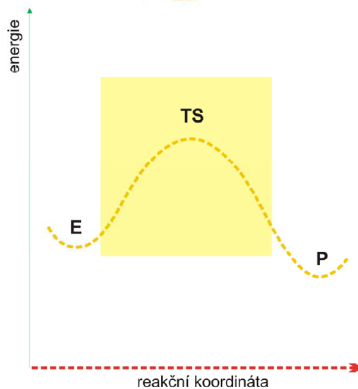
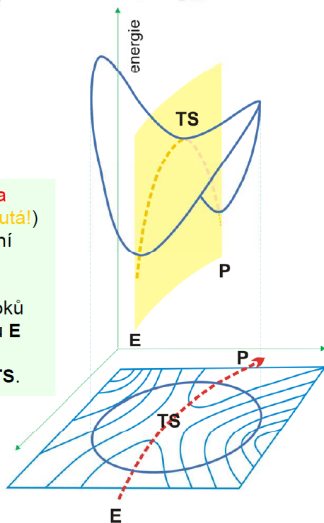


3D



2D

Reakční koordináta
(červená, nikoliv žlutá!)
popisuje synchronní
pohyb jader
cestou nejmenších
energetických nároků
na cestě od eduktu **E**
k produktu **P**,
přes sedlový bod **TS**.



Příklad různých hyperploch - Substituce nukleofilní

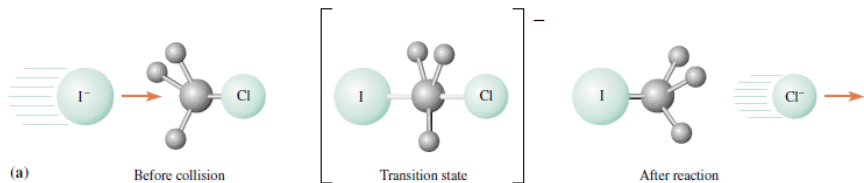
S_N2



S_N1

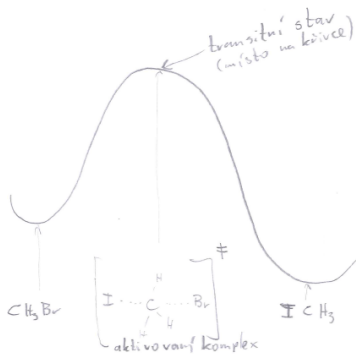


S_N2

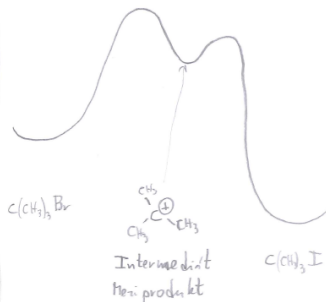


Substituce nukleofilní - bimolekulární S_N2 a unimolekulární S_N1

S_N2 Substituce nukleofilní bimolekulární



S_N1 Substituce nukleofilní unimolekulární



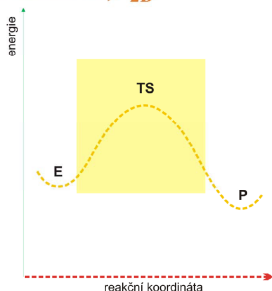
Elementární × komplexní reakce

Def. Reakce je elementární, jestliže se při přechodu mezi edukty a produkty (molekulárními entitami, "species") nenachází žádné jiné stabilní species.

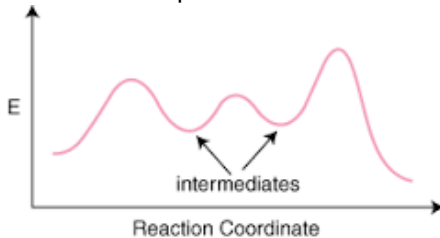
To, že je reakce elementární, je vždy jen hypotézou!

Chemické reakce jsou většinou komplexní, t.j. skládají se z více elementárních reakcí.

Elementární reakce



Komplexní reakce

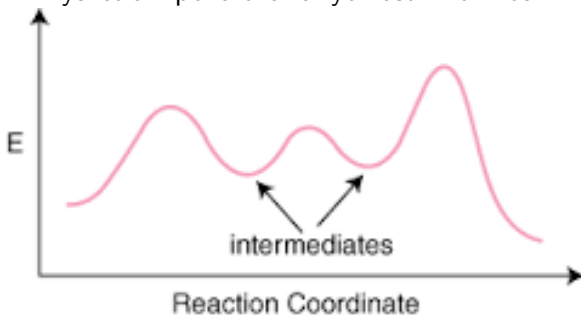


Reakční mechanismus

odpovídá na otázku: **Jak se to stane?**

= nejjednodušší kombinace elementárních reakcí, které vedou od eduktů k produktům a odpovídají pozorované rychlostní rovnici.

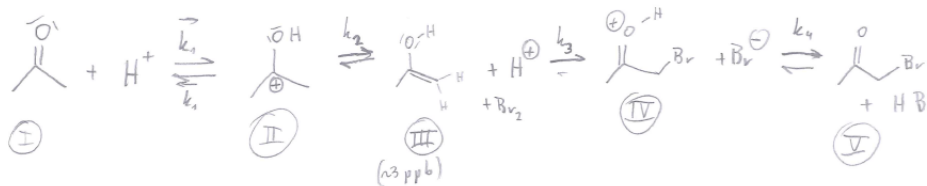
Nejjednodušší, tedy dle Ockhamovy břitvy (William von Ockham): Nikdy nepostuluj reakční mechanismus, který by byl složitější než je potřeba k vysvětlení pozorované rychlostní rovnice.



Napište rychlostní rovnici pro následující reakci:



Př. Bromace acetonu



$$\text{I} \quad -\frac{dc_{\text{I}}}{dt} = k_2 c_{\text{I}} c_{\text{H}^+} - k_1 c_{\text{I}}^{\text{OH}}$$

$$\text{II} \quad -\frac{dc_{\text{II}}}{dt} = k_2 c_{\text{I}}^{\text{OH}} - k_2 c_{\text{III}} \cdot c_{\text{H}^+} + k_1 c_{\text{I}}^{\text{OH}} - k_1 c_{\text{I}} c_{\text{H}^+}$$

$$\text{III} \quad -\frac{dc_{\text{III}}}{dt} = k_3 c_{\text{III}} \cdot c_{\text{Br}_2} - k_3 c_{\text{IV}} \cdot c_{\text{Br}_2} + k_2 c_{\text{III}} \cdot c_{\text{H}^+} - k_2 c_{\text{I}}^{\text{OH}}$$

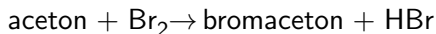
Rychlostní rovnice - Rate Law

- je předpis, podle kterého se mění koncentrace látek v průběhu reakce.

My jej přírodě nenakazujeme, ale pozorujeme jej - je empirický.

Rychlostní rovnice se nedá (vždy, s jistotou, obecně) **určit ze stechiometrického zápisu reakce** (výjimka: elementární reakce). Vyplývá z mechanismu reakce.

Př. Bromace acetonu:



$$v = -\frac{dc_{\text{Br}_2}}{dt} \neq kc_{\text{aceton}}c_{\text{Br}_2}$$

$$v = -\frac{dc_{\text{Br}_2}}{dt} = kc_{\text{aceton}}c_{\text{H}^+}$$

(možný) Postup při studiu reakčního mechanismu

- 1 Pozoruji: výchozí látky a produkty.
- 2 Měřím: koncentrace výchozích látek, produktů a meziproductů v čase.
- 3 Vyslovím (postuluji) chemickou hypotézu reakčního mechanismu (jedná se o model). Pokud hypotézu přijmu, mohu mechanismus popsat pomocí elementárních reakcí (a ty popsat diferenciálními rovnicemi).
- 4 Verifikace \times falsifikace.

Hypotéza reakčního mechanismu se nikdy nedá potvrdit, ale může být dobře podložena.

Princip mikroskopické reversibility

- Zajímá se o zhodnocení jednotlivých reakčních cest, kterými se chemické reakce ubírají, když se reaktanty přemění v produkty a zpět, když produkty přecházejí v reaktanty.
- Princip postuluje, že **cesta přeměny produktů zpět na reaktanty je přesným mikroskopickým opakem cesty dopředné**; tj. přesně stejné meziprodukty a přechodové stavy figurují v obou směrech.
- Trajektorie jednotlivých atomů bude přesně opačná pro dopřednou a zpětnou reakci, a chemické struktury aktivovaných komplexů vzniklých v přechodových stavech, budou totožné.
- Jestliže nejméně energeticky náročná cesta od R k P vede přes I_1 , pak nejméně energeticky náročná cesta od P k R vede také přes I_1 .
- Jedním z důsledků principu mikroskopické reversibility je, že katalyzátor usnadňuje vznik i rozklad produktů, a tedy neposouvá rovnováhu, "jen" reakci urychluje.

Molekularita elementárních reakcí

Molekularita elementární reakce udává počet částic, které se podílí na vytvoření tranzitního stavu, kterým elementární reakce prochází.

Nejčastější hodnoty molekularity jsou 1 (unimolekulární), 2 (bimolekulární), velmi vzácně 3 (termolekulární).

Příklady:

- 1 unimolekulární reakce (všechny radioaktivní rozpady, tepelný rozpad mnoha látek, izomerace)
- 2 bimolekulární reakce - reagují spolu 2 molekuly (atomy)
 - 1 stejné látky $\text{H}\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2$
 - 2 různých látek $\text{H}\cdot + \text{Br}\cdot \rightarrow \text{HBr}$

U elementárních reakcí jsou řády reakce vždy totožné s počtem molekul vytvářejících tranzitní stav.

Pozorování Svante Arrhenia (1859 - 1927)

- Reakční rychlosti jsou často silně závislé na teplotě.
- *přibližně* zvýšením teploty o 10 °C se zvýší rychlost reakce 2×

Pro mnohé reakce platí:

$$k = Ae^{-E_a/(RT)}$$

k - rychlostní konstanta

A - předexponenciální (frekvenční) faktor

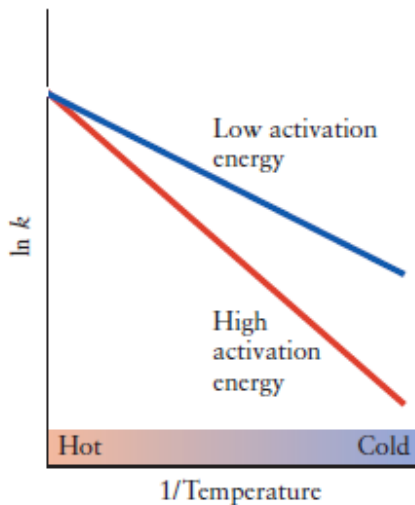
E_a - aktivační energie reakce

R - plynová konstanta ($R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

T - absolutní teplota



Stanovení aktivační energie



$$k = Ae^{-E_a/(RT)}$$

E_a - minimální energie potřebná k překonání bariéry pro reakci
 $-E_a/(RT)$ - nahrazuje Boltzmannovo rozložení; reprezentuje množství molekul za dané teploty, které mají větší energii než je aktivační

Boltzmannův faktor:

$$N_n/N_m = e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}}$$

k_B Boltzmannova konstanta

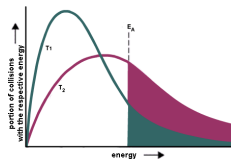
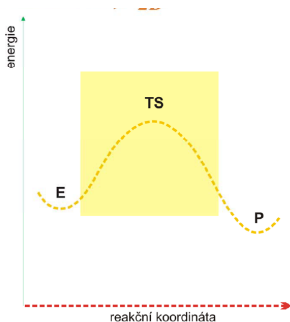
T termodynamická teplota

N_m - obsazení stavu o nižší energii, N_n obsazení stavu o vyšší energii

Interpretace Arrheniovy rovnice: E_a : aktivační energie

$$k = Ae^{-E_a/(RT)}$$

E_a - minimální energie potřebná k překonání bariéry pro reakci
 $-E_a/(RT)$ - nahrazuje Boltzmannovo rozložení; reprezentuje množství molekul za dané teploty, které mají větší energii než je aktivační



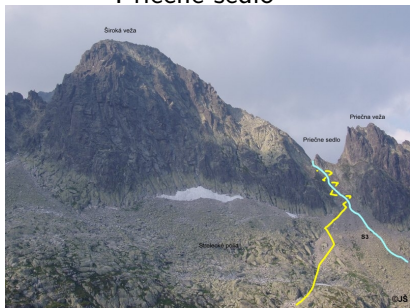
A: předexponenciální (frekvenční) faktor

$$k = Ae^{-E_a/(RT)}$$

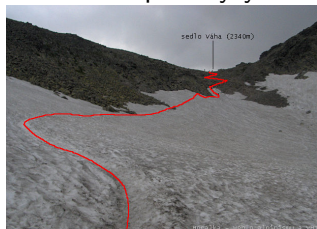
A frekvence účinných kolizí mezi molekulami.

A je tím menší, čím obtížnější je se uspořádat do přechodového stavu (šířka sedla na hyperploše).

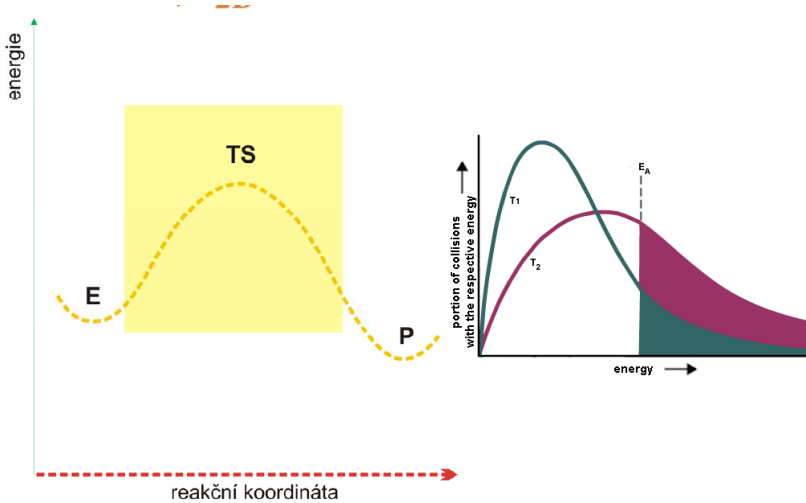
Priečne sedlo



Sedlo pod Rysy



$$A_{\text{Priečne}} < A_{\text{Pod Rysy}}$$



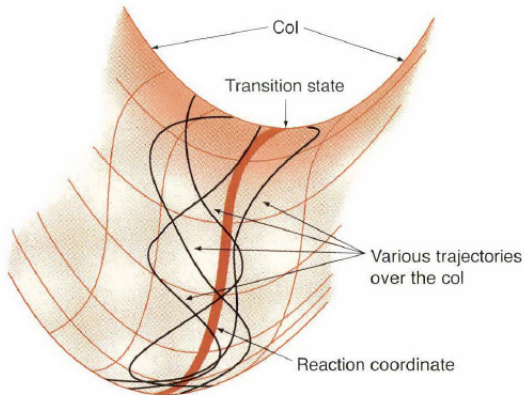
Příklady Arrheniových parametrů

TABLE 15.4 Arrhenius Parameters

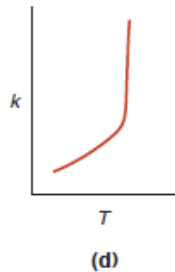
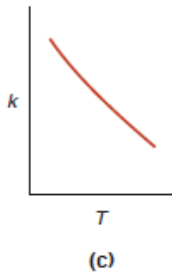
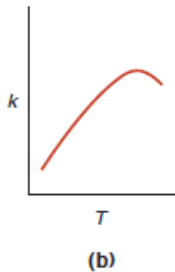
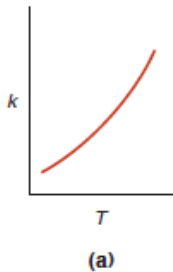
Reaction	A	E_a (kJ·mol ⁻¹)
First order, gas phase		
cyclopropane \longrightarrow propene	$1.6 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$	272
$\text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CN}$	$4.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$	160
$\text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow 2 \text{ CH}_3$	$2.5 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$	384
$\text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	$8.0 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$	250
$2 \text{ N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4 \text{ NO}_2 + \text{O}_2$	$4.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$	103
Second order, gas phase		
$\text{O} + \text{N}_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{N}$	$1 \times 10^{11} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	315
$\text{OH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$8 \times 10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	42
$2 \text{ CH}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$2 \times 10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	0
Second order, in aqueous solution		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Br}^-$	$4.3 \times 10^{11} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	90
$\text{CO}_2 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{HCO}_3^-$	$1.5 \times 10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	38
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	$1.5 \times 10^{15} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	108

Přes sedlo vede více cest,

ale většina lidí jde tou nejjednodušší.



Vliv teploty na reakční rychlosti



Molekulovou dynamiku si znázorňujeme na 2D řezech ploch potenciální energi, které vypadají podobně jako profily hor. Abychom mohli získat mikroskopickou představu, musíme provádět makroskopická měření např. rychlostí ubývání nebo přibývání látek. **Chemická kinetika** tedy používá měření makroskopických rychlostí chemických reakcí k získání znalostí o mikroskopických **mechanismech reakcí**. Pro **elementární reakce** je jednoduché napsat rychlostní rovnice, protože **řád** elementární reakce je vystižen stechiometrickým zápisem. Elementární reakce mají vždy kladnou aktivační bariéru a na cestě mezi výchozími látkami a produkty nejsou žádné meziprodukty.

Chemické reakce často elementární nejsou a u nich se rychlostní rovnice musí získávat experimentálně. Mechanismus chemických reakcí a elementarita reakcí jsou hypotetické - podléhají kritice empirických pozorování. Většina reakcí se se zvyšující teplotou zrychluje.

- Reakční mechanismy:
 - paralelní (bočné) reakce
 - následné reakce
 - reakce blížící se rovnováze (protisměrné, vratné reakce)
- Řešení rychlostních rovnic využívající přiblížení
 - Pseudo prvního řádu
 - Předřazená rovnováha
 - Ustálený stav
- Unimolekulární rozklad
- Enzymová katalýza

Reakční koordináta



Energetický profil



Elementární reakce



Komplexní reakce



Typické situace v reakčních mechanismech

- Makroskopicky pozorované rychlostní rovnice jsou důsledkem reakčního mechanismu, který se skládá z elementárních kroků: unimolekulárních, bimolekulárních, termolekulárních.
- Pozorovaná rychlostní konstanta je pak výslednicí (více) konstant elementárních.
- Poskládáním více elementárních procesů dostaneme komplikovanější mechanismus. Příkladem mohou být: reakce paralelní, následné a blížící se k rovnováze.

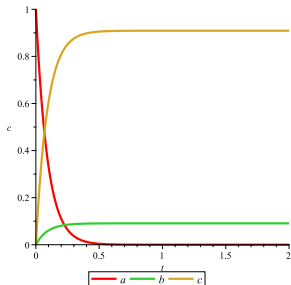
Většinou (s výjimkou elementárních reakcí):

$$k_{\text{obs}} \neq k_{\text{elementární}}$$

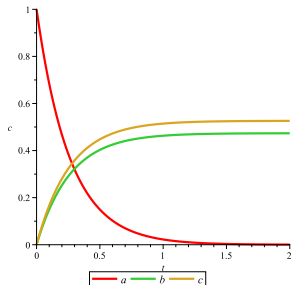
Paralelní (bočné) reakce

Jaká je pozorovaná rychlostní konstanta vzniku C?

$$k_{AB} = 1 \text{ s}^{-1}, k_{AC} = 10 \text{ s}^{-1}$$



$$k_{AB} = 1.8 \text{ s}^{-1}, k_{AC} = 2 \text{ s}^{-1}$$



Paralelní (bočné) reakce

pro reaktanty: $v = -\frac{dc_A}{dt} = k_{AB}c_A + k_{AC}c_A$,

pro produkty: $v = \frac{dc_B}{dt} = k_{AB}c_A$, $v = \frac{dc_C}{dt} = k_{AC}c_A$

$$c_A(t) = c_A(0)e^{-(k_{AB}+k_{AC})t}$$

$$c_B(t) = c_B(0) + \frac{k_{AB}}{k_{AB}+k_{AC}}c_A(0)\{1 - e^{-t(k_{AB}+k_{AC})}\}$$

$$c_C(t) = c_C(0) + \frac{k_{AC}}{k_{AB}+k_{AC}}c_A(0)\{1 - e^{-t(k_{AB}+k_{AC})}\}$$

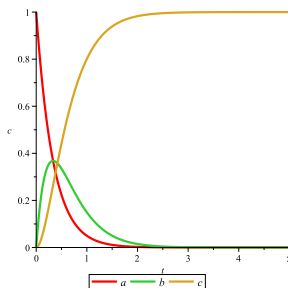
- Oba produkty vznikají se stejnou rychlostní konstantou

$$k_{\text{obs}} = k_{AB} + k_{AC}$$

- Poměr produktů v každém čase: $\frac{c_B}{c_C} = \frac{k_{AB}}{k_{AC}}$
- Efektivita děje $\eta_{AB} = \frac{k_{AB}}{k_{\text{obs}}} = \frac{k_{AB}}{\sum k_r}$



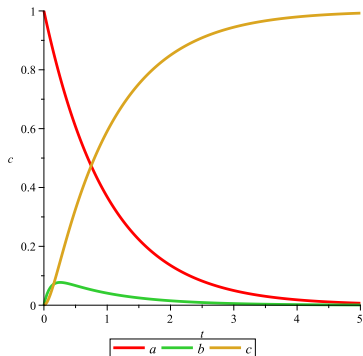
$$k_1 = 3 \text{ s}^{-1}, k_2 = 3 \text{ s}^{-1}$$



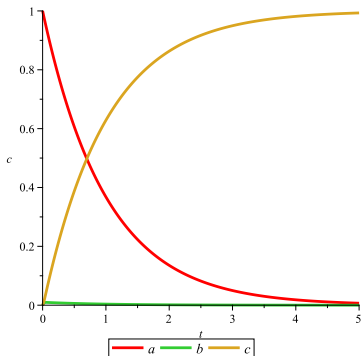
$$c_B(t) = \frac{c_A(0)k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$



$$k_1 = 1 \text{ s}^{-1}, k_2 = 10 \text{ s}^{-1}$$



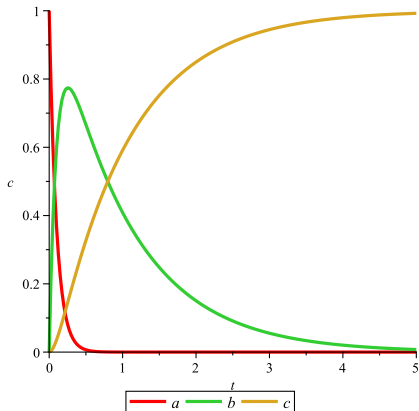
$$k_1 = 1 \text{ s}^{-1}, k_2 = 100 \text{ s}^{-1}$$



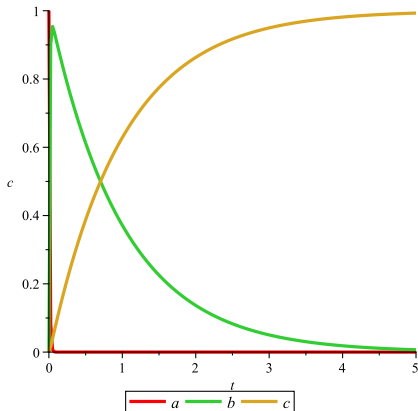
Když je $k_1 \ll k_2$, pak je k_1 rychlost určující krok a B (skoro) vůbec nevidíme.

Následné reakce

$$k_1 = 10 \text{ s}^{-1}, k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$$

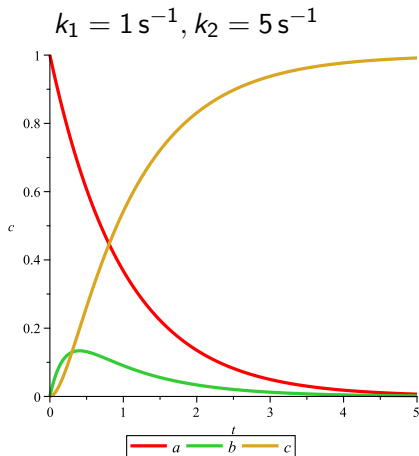
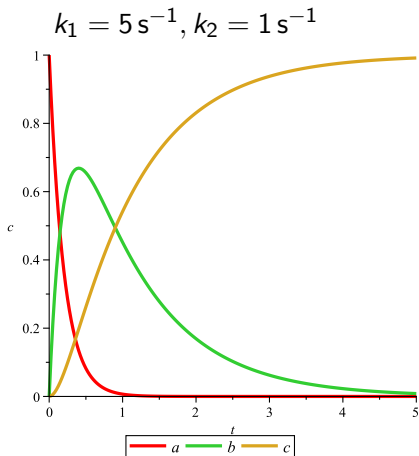


$$k_1 = 100 \text{ s}^{-1}, k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$$



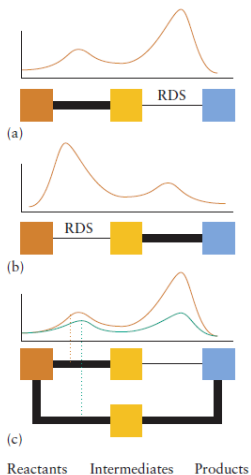
Když je $k_1 \gg k_2$, pak A skoro vůbec nevidíme a reakce se blíží kinetice prvního řádu: $c_B(t) = c_A(0)(e^{-k_2t} - e^{-k_1t}) \doteq c_A(0)e^{-k_2t}$.

Následné reakce

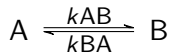


Když jsou k_1, k_2 podobně velké, je nemožné je rozlišit (bez znalostí absolutních hodnot).

Krok určující rychlost - Rate determining step

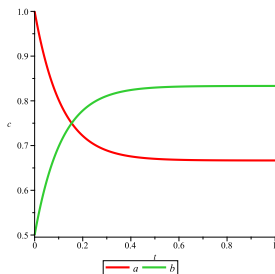


Vratné reakce



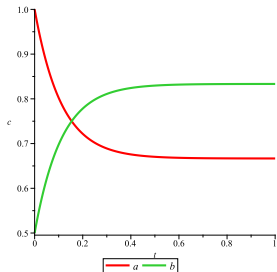
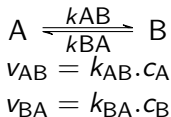
$$v_{AB} = k_{AB} \cdot c_A$$

$$v_{BA} = k_{BA} \cdot c_B$$



$$\frac{dc_A}{dt} = -k_{AB} \cdot c_A + k_{BA} \cdot c_B$$

Vratné reakce



$$\frac{dc_A}{dt} = -k_{AB} \cdot c_A + k_{BA} \cdot c_B$$

Počáteční podmínky:

$$t = 0 : c_B = 0, c_A = c_A(0)$$

Zákon zachování hmotnosti:

$$c_A(0) = c_A + c_B$$

Pak:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_{AB} \cdot c_A + k_{BA} \cdot (c_A(0) - c_A)$$

$$c_A(t) = \text{const}_1 + \text{const}_2 e^{-(k_{AB} + k_{BA})t}$$

$$k_{\text{obs}} = k_{AB} + k_{BA}$$

Vztah mezi rovnovážnou konstantou a rychlostmi chemických dějů



$$v_{AB} = k_{AB} \cdot c_A$$

$$v_{BA} = k_{BA} \cdot c_B$$

V rovnováze:

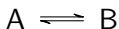
$$v_{AB} = v_{BA}$$

$$k_{AB} \cdot c_A = k_{BA} \cdot c_B$$

$$K_c = \frac{k_{AB}}{k_{BA}} = \frac{c_B}{c_A}$$

Elementární reakce v termodynamické rovnováze

Př. Izomerizace:



$$v_{AB} = k_{AB} \cdot c_A$$

$$v_{BA} = k_{BA} \cdot c_B$$

V rovnováze:

$$v_{AB} = v_{BA}$$

$$k_{AB} \cdot c_A = k_{BA} \cdot c_B$$

$$K_c = \frac{k_{AB}}{k_{BA}} = \frac{c_B}{c_A}$$

Obecně pro elementární reakce platí:

$$v_{\text{Forward}} = k_F \prod_i (a_i)^{-\nu_i}, \quad v_{\text{Backward}} = k_B \prod_i (a_i)^{\nu_i}$$

V rovnováze:

$$v_F = v_B$$

$$k_F/k_B = \prod_i (a_i^{\text{eq}})^{\nu_i} \equiv K^\ominus$$

Pozorováním rychlostí chemických reakcí můžeme získat informace o **mechanismech reakcí**, o reakční dynamice. Reakce mohou být nezávislé na koncentraci reagující látky (0tého řádu), záviset první mocninou (1. řádu), druhou mocninou (2. řádu) nebo mohou být ještě složitější. Z jednoduchého zápisu **diferenciální rovnice** integrací dostáváme průběh koncentrace v čase - **rychlostní rovnici v integrálním tvaru**.

Rychlosti reakcí jsou charakterizovatelné rychlostními konstantami a poločasy či středními dobami reakcí. Pozorovaná rychlostní konstanta často neodpovídá konstantě elementárního kroku, protože reakce bývají složeny z kroků několika a celkové charakterizování reakce se nazývá reakční mechanismus. Pokud jej známe opravdu dobře, víme o všech elementárních krocích mezi Adukty a Produkty a známe hodnoty rychlostních konstant těchto elementárních kroků.

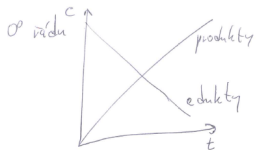
Podmínky pro validní lineární regresi: Bez jejich splnění, ne že je lineární regrese nepřesná, ale nefunguje!

- Homoskedastická data bez odlehlých hodnot.
- Závislost musí být lineární (korelační koeficient r o tom nevypovídá viz Askombův čtverec); kontrola: analýza reziduálů - nutnost bílého šumu.

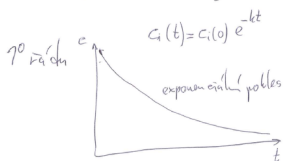
<https://www.stat.berkeley.edu/~stark/SticiGui/Text/correlation.htm>
ENV006 Statistical thinking and data treatment

Linearizace často vytvoří heteroskedastická data

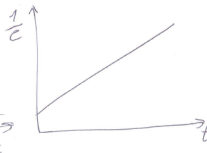
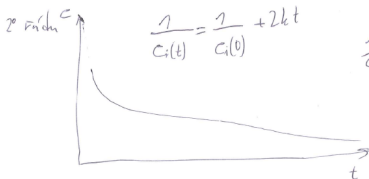
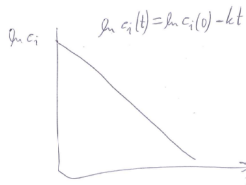
pro která nelze použít lineární regresi!



$$c_i(t) - c_i(0) = kt$$



$$c_i(t) = c_i(0) e^{-kt}$$

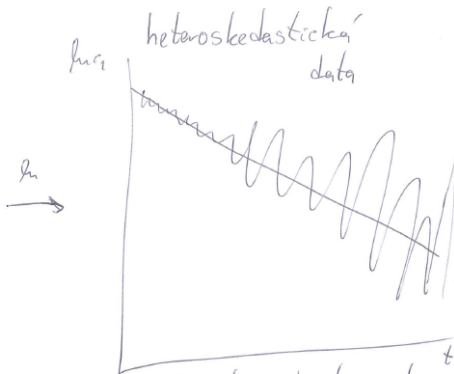


Linearizace často vytvoří heteroskedastická data

pro která nelze použít lineární regresi!

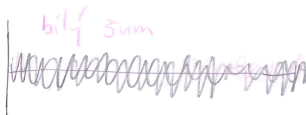
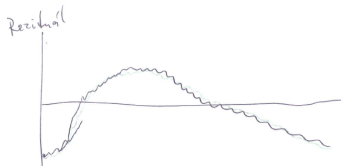
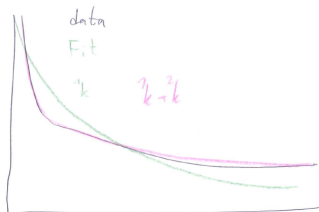


Fitovat exponenciálně
Marquardt-Lavenberg



• mohl bych vážit, ale musel
bych zvážit k - a to zjistí ☺

Analýza reziduálů - bílý šum



Řešení rychlostních rovnic využívající přiblížení

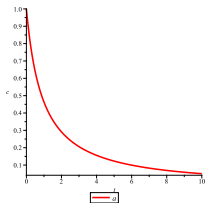
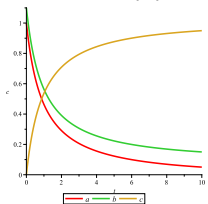
aplikujeme, když se nám chce (a myslíme si, že můžeme) nedělat přesná matematická řešení.

- aproximace pseudoprvního řádu
- předřazená rovnováha
- hypotéza ustáleného stavu

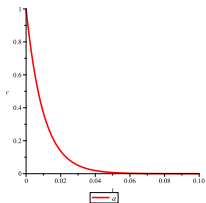
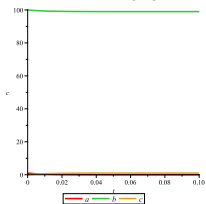
Reakce druhého řádu přiblížena pseudoprvním řádem

pro rovnici: $A + B \rightarrow C$

$$c_A(0) = 1 \text{ M}, c_B(0) = 1.1 \text{ M}$$



$$c_A(0) = 1 \text{ M}, c_B(0) = 100 \text{ M}$$



Reakce pseudoprvního řádu

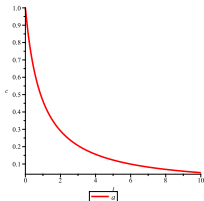
pro reakci: $A + B \rightarrow C$

platí přesně: $v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_C}{dt} = k_2 c_A c_B$.

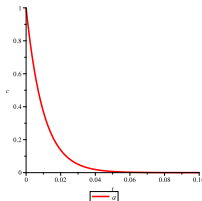
Za podmínky velikého nadbytku látky B, kdy se koncentrace látky B v průběhu reakce v podstatě nezmění, platí:

$v = k^{\text{pseudo}} c_A$, kde $k^{\text{pseudo}} = k_2 \cdot c_B$, c_A je **limitující reagent**.

$c_A = 1 \text{ M}, c_B = 1.1 \text{ M}$



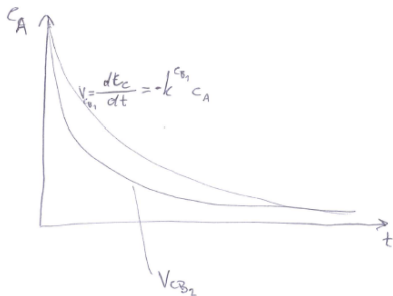
$c_A = 1 \text{ M}, c_B = 100 \text{ M}$



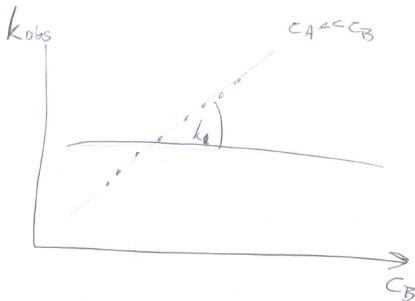
Stanovení konstanty druhého řádu využitím přiblížení pseudoprvního řádu

pro reakci: $A + B \rightarrow C$

$$v = k^{\text{pseudo}} C_A$$

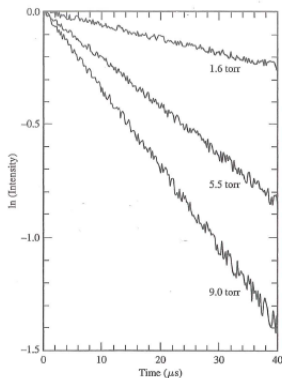
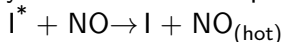


$$k^{\text{pseudo}} = k_2 \cdot C_B$$

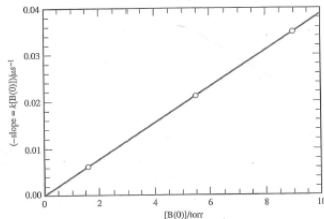


Zjednoduší si reakci tak, aby byly nastaveny podmínky pseudoprvního řádu.

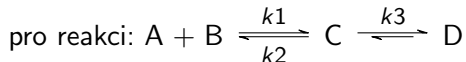
Př. Jaký je řád a rychlostní konstanta pro následující reakci?



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



Předřazená rovnováha

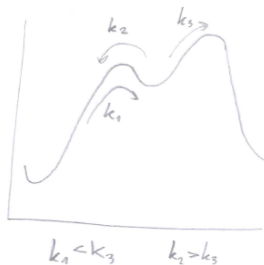
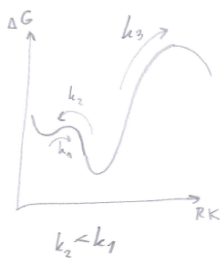
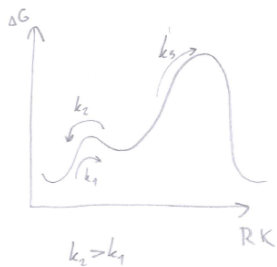


$$K = \frac{c_C}{c_A c_B} = \frac{k_1}{k_2}$$
$$v = \frac{dc_D}{dt} = k_3 c_C = \frac{k_3 k_1}{k_2} c_A c_B$$
$$v = k_{\text{obs}} c_A c_B, \text{ kde } k_{\text{obs}} = \frac{k_3 k_1}{k_2}$$

Podmínka předřazené rovnováhy: $k_2 \gg k_3$.

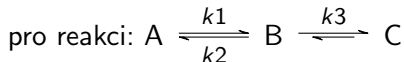
Není podmínkou: $k_1 \gg k_3$.

Podmínka předřazené rovnováhy: $k_2 \gg k_3$



Hypotéza ustáleného stavu

Pro reakci přes meziprodukt platí, že po indukční době se koncentrace meziproduktu již nebude měnit a bude podstatně menší než koncentrace výchozích látek.



Podmínka pro ustálený stav: $(k_2 + k_3) \gg k_1$.

Není podmínkou: $k_1 \gg k_3$.

$$v = \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - (k_2 + k_3) c_B \stackrel{!}{=} 0$$

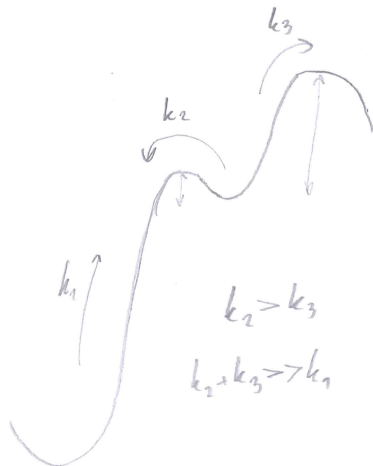
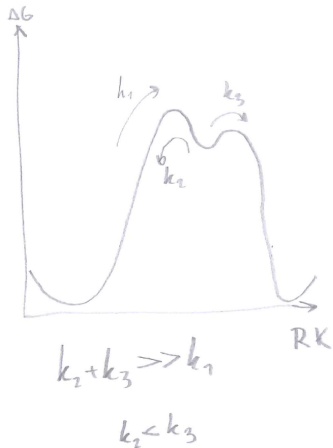
$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B$$

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_{\text{obs}} c_A, \text{ kde } k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3}$$

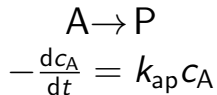
Integrované řešení:

$$c_A(t) = c_A(0) e^{-k_{\text{obs}} t}; \quad c_C(t) = c_C(0) + c_A(t) (1 - e^{-k_{\text{obs}} t})$$

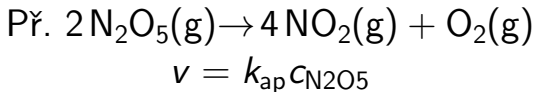
Hypotéza ustáleného stavu: $(k_2 + k_3) \gg k_1$



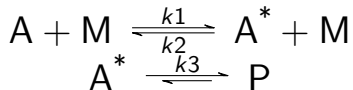
Při vysokých tlacích bylo pozorováno, že molekula **A** přechází na **Produkt** podle rychlostní rovnice:



k_{ap} je pozorovaná rychlostní konstanta.



Lindemannův mechanismus unimolekulárního rozkladu (1922)



přiblížení **ustáleného stavu**:

$$\frac{dc_{A^*}}{dt} = k_1 c_A c_M - k_2 c_{A^*} c_M - k_3 c_{A^*} = 0$$

pro c_{A^*} :

$$c_{A^*} = \frac{k_1 c_A c_M}{k_2 c_M + k_3}$$

$$\text{dosadíme pro } c_P: \frac{dc_P}{dt} = k_3 c_{A^*} = \frac{k_3 k_1 c_A c_M}{k_2 c_M + k_3}$$

Lindemannův mechanismus unimolekulárního rozkladu (1922)

Zjednodušení: $c_M \sim c_A$

Pak

$$\frac{dc_P}{dt} = \frac{k_3 k_1 c_A c_M}{k_2 c_M + k_3} = \frac{k_3 k_1 c_A^2}{k_2 c_A + k_3}$$

Pro nízké c_A :

$$k_2 c_A \ll k_3 \text{ a tedy } \frac{dc_P}{dt} = k_1 c_A^2$$

Pro vysoké c_A :

$$k_2 c_A \gg k_3 \text{ a tedy } \frac{dc_P}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} c_A$$

Lindemannův mechanismus unimolekulárního rozkladu (1922)

Definujme: $k_{app} \equiv \frac{1}{c_A} \frac{dc_p}{dt}$

Pak

Pro nízké c_A : $\frac{1}{c_A} \frac{dc_p}{dt} = k_1 c_A$

Pro vysoké c_A : $\frac{1}{c_A} \frac{dc_p}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2}$

