

1. ZÁKLADNÍ POJMY A VZTAHY

| | |
|---|----|
| 1.1 Klasifikace chemických reakcí | 2 |
| 1.2 Reakční rychlost..... | 3 |
| 1.2.1 Definice reakční rychlosti | 3 |
| Příklad 1-1 Reakční rychlost a stechiometrie reakce | 3 |
| Příklad 1-2 Rychlosti přírůstku a úbytku jednotlivých složek..... | 4 |
| 1.2.2 Jiné vyjádření reakční rychlosti | 5 |
| Příklad 1-3 Rychlost změny koncentrace v izotermicky-izobarickém systému | 5 |
| Příklad 1-4 Reakční rychlost vyjádřená pomocí časové změny parciálních tlaků..... | 6 |
| Příklad 1-5 Reakční rychlost vyjádřená pomocí časové změny stupně přeměny | 7 |
| Příklad 1-6 Reakční rychlost vyjádřená pomocí časové změny celkového tlaku | 7 |
| Příklad 1-7 Reakční rychlost vyjádřená pomocí časové změny celkového objemu | 8 |
| Příklad 1-8 Reakční rychlost vyjádřená časovou změnou vodivosti | 9 |
| Příklad 1-9 Reakční rychlost vyjádřená časovou změnou optické otáčivosti..... | 10 |
| 1.3 Diferenciální rychlostní rovnice..... | 11 |
| 1.3.1 Rychlostní konstanta | 11 |
| 1.3.2 Koncentrační funkce, řád reakce..... | 12 |
| 1.3.3 Molekularita reakce..... | 14 |
| 1.3.4 Reakční mechanismus..... | 14 |
| 1.4 Integrální rychlostní rovnice | 15 |
| Příklad 1-10 Diferenciální rychlostní rovnice..... | 16 |
| Příklad 1-11 Diferenciální a integrální rychlostní rovnice..... | 17 |
| Příklad 1-12 Sledování kinetiky pomocí aditivní vlastnosti | 19 |

Termodynamika studuje složení systému v jeho časově neproměnném (rovnovážném) stavu (tj. sleduje stav, jehož systém dosahuje po dostatečně dlouhé době), dovoluje poznat energetické podmínky, za nichž se může určitá reakce uskutečnit a určuje, jak daleko může reakce za daných podmínek proběhnout. Pro chemickou praxi je však důležité vědět, jak rychle bude chemická reakce probíhat, zda se chemická přeměna uskutečňuje z výchozích látek přímo na produkty, nebo probíhá v několika mezistupních – je důležité znát mechanismus chemické reakce. To tvoří *náplň chemické kinetiky*.

Problém reakční kinetiky je ve své podstatě složitější než vyšetřování rovnováh, neboť časová změna stavu není určena jen počátečním a konečným stavem, ale závisí též na reakčním mechanismu, který vede k výsledné chemické přeměně. Přes pokusy o teoretické zpracování je reakční kinetika v naprosté většině případů odkázána na experimentální údaje.

Experimentálním základem ke studiu reakčního mechanismu je měření rychlosti reakce jednak v závislosti na koncentracích nebo tlacích reagujících látek, jednak v závislosti na teplotě. Přitom je třeba přihlížet ke vlivu látek, které sice nejsou zahrnuty ve stechiometrické rovnici vystihující výslednou chemickou přeměnu, ale ovlivňují průběh reakce.

1.1 KLASIFIKACE CHEMICKÝCH REAKCÍ

Způsob vyjadřování kinetických závislostí závisí do značné míry na typu reakce. Vzhledem ke značné rozmanitosti chemických reakcí je účelné zavést si jejich rozdělení.

Obecná hlediska:

- Podle počtu fází:
 - homogenní
 - heterogenní
- Podle způsobu provedení:
 - způsob přetržitý (vsádkový, jednorázový)
 - způsob nástřikový
 - způsob nepřetržitý (průtokový, kontinuální)
- Podle reakčních podmínek:
 - izotermní
 - adiabatické
 - izochorické
 - izobarické

Kinetická hlediska:

- Podle způsobu aktivace:
 - neovlivňují polohu chemické rovnováhy
 - * tepelná aktivace
 - * aktivace pomocí jiných reakcí
 - * aktivace pomocí katalyzátorů
 - posouvají rovnováhu (vnášíjí směrovanou energii)
 - * aktivace světlem
 - * aktivace elektrickou energií
 - * aktivace jaderným zářením
 - * aktivace vysokoenergetickými částicemi
 - * aktivace ultrazvukem
- Podle reakčního řádu
- Podle tvaru a počtu kinetických rovnic
 - jednoduché (izolované)
 - složitě (simultánní)
 - protisměrné
 - paralelní
 - následné
- Podle reakčního mechanismu
 - elementární
 - neelementární

1.2 REAKČNÍ RYCHLOST

1.2.1 DEFINICE REAKČNÍ RYCHLOSTI

Ústřední veličinou chemické kinetiky je *rychlost reakce (reakční rychlost)*, definovaná jako časová změna rozsahu reakce

$$J = \frac{d\xi}{d\tau}, \quad \text{kde} \quad d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (1.1)$$

dn_i je změna v látkovém množství složky i , způsobená za $d\tau$ uvažovanou reakcí, ν_i je stechiometrický koeficient složky i (veličinu ξ – rozsah reakce známe z chemických rovnováh); připomeňme si, že stechiometrické koeficienty výchozích látek považujeme za záporné, produktů za kladné.

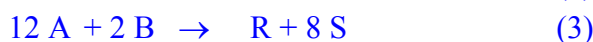
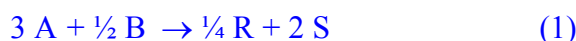
Pro praktické účely má takto definovaná reakční rychlost závažnou nevýhodu: je veličinou *extenzivní*. Pro převedení na veličinu *intenzivní* se definuje *reakční rychlost v jednotkovém objemu*,

$$r = \frac{d\xi}{V \cdot d\tau} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_i}{V \cdot d\tau} \quad (1.2)$$

Reakční rychlost r je stejná pro všechny složky ale závisí na způsobu zápisu chemické reakce, jak ukazuje Příklad 1-1:

Příklad 1-1 Reakční rychlost a stechiometrie reakce

Reakci látek A a B je možno zapsat různými způsoby, např.



Jaké jsou reakční rychlosti $r(1)$, $r(2)$ a $r(3)$ a jaký je mezi nimi vztah?

Řešení:

Pro jednotlivé reakční rychlosti platí

$$r(1) = \frac{1}{(-3)} \cdot \frac{dn_A}{V \cdot d\tau} = \frac{1}{(-\frac{1}{2})} \cdot \frac{dn_B}{V \cdot d\tau} = \frac{1}{(+\frac{1}{4})} \cdot \frac{dn_R}{V \cdot d\tau} = \frac{1}{(+2)} \cdot \frac{dn_S}{V \cdot d\tau}$$

$$r(2) = \frac{1}{(-6)} \cdot \frac{dn_A}{V \cdot d\tau} = \frac{1}{(-1)} \cdot \frac{dn_B}{V \cdot d\tau} = \frac{1}{(+\frac{1}{2})} \cdot \frac{dn_R}{V \cdot d\tau} = \frac{1}{(+4)} \cdot \frac{dn_S}{V \cdot d\tau}$$

$$r(3) = \frac{1}{(-12)} \cdot \frac{dn_A}{V \cdot d\tau} = \frac{1}{(-2)} \cdot \frac{dn_B}{V \cdot d\tau} = \frac{1}{(+1)} \cdot \frac{dn_R}{V \cdot d\tau} = \frac{1}{(+8)} \cdot \frac{dn_S}{V \cdot d\tau}$$

Mezi jednotlivými reakčními rychlostmi tedy platí

$$r(1) = 2 r(2) = 4 r(3) .$$

V praxi se často používá jako míra rychlosti přeměny *rychlost úbytku* nebo *vzniku* některé z reagujících látek, r_i (Příklad 1-2). Nejčastěji se reakční rychlost vztahuje ke *klíčové složce*, za níž volíme tu z výchozích látek, která je přítomna v nejmenším množství (vzhledem ke stechiometrii), tj. která se reakcí nejdříve vyčerpá. V systémech, kde probíhá jediná chemická reakce, stačí kromě počátečního složení znát okamžitou koncentraci jediné látky. Koncentrace ostatních látek jsou pak v každém okamžiku určeny stechiometrickými koeficienty

$$r_i = \nu_i \cdot r \quad (1.3)$$

Reakční rychlost r_i nezávisí na stechiometrickém zápisu ale závisí na volbě složky.

Příklad 1-2 Rychlosti přírůstku a úbytku jednotlivých složek

Při sledování kinetiky reakce látek A a B (viz Příklad 1-1) byla v určitém časovém okamžiku zjištěna rychlost úbytku A

$$r_A = -\frac{dn_A}{V \cdot d\tau} = 0,02 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Jaké budou rychlosti úbytku, popř. přírůstku ostatních složek?

Řešení:

Pro reakci (1) $3 A + \frac{1}{2} B \rightarrow \frac{1}{4} R + 2 S$

z definice rozsahu reakce plyne

$$d\xi(1) = \frac{dn_A}{(-3)} = \frac{dn_B}{(-\frac{1}{2})} = \frac{dn_R}{(+\frac{1}{4})} = \frac{dn_S}{(+2)}$$

a tedy

$$dn_B = (-\frac{1}{2}) \cdot \frac{dn_A}{(-3)} = \frac{1}{6} dn_A \quad \text{a} \quad r_B = -\frac{dn_B}{V \cdot d\tau} = -\frac{1}{6} \cdot \frac{dn_A}{V \cdot d\tau} = \frac{0,02}{6} = \frac{0,01}{3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$dn_R = (+\frac{1}{4}) \cdot \frac{dn_A}{(-3)} = -\frac{1}{12} dn_A \quad \text{a} \quad r_R = +\frac{dn_R}{V \cdot d\tau} = -\frac{1}{12} \cdot \frac{dn_A}{V \cdot d\tau} = \frac{0,02}{12} = \frac{0,01}{6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$dn_S = (+2) \cdot \frac{dn_A}{(-3)} = -\frac{2}{3} dn_A \quad \text{a} \quad r_S = +\frac{dn_S}{V \cdot d\tau} = -\frac{2}{3} \cdot \frac{dn_A}{V \cdot d\tau} = \frac{0,04}{3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Pro reakci (2) $6 A + B \rightarrow \frac{1}{2} R + 4 S$

je

$$d\xi(2) = \frac{dn_A}{(-6)} = \frac{dn_B}{(-1)} = \frac{dn_R}{(+\frac{1}{2})} = \frac{dn_S}{(+4)} \quad \text{a tedy}$$

$$dn_B = (-1) \cdot \frac{dn_A}{(-6)} = \frac{1}{6} dn_A \quad \text{a} \quad r_B = -\frac{dn_B}{V \cdot d\tau} = -\frac{1}{6} \cdot \frac{dn_A}{V \cdot d\tau} = \frac{0,02}{6} = \frac{0,01}{3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$dn_R = (+\frac{1}{2}) \cdot \frac{dn_A}{(-6)} = -\frac{1}{12} dn_A \quad \text{a} \quad r_R = -\frac{dn_R}{V \cdot d\tau} = -\frac{1}{12} \cdot \frac{dn_A}{V \cdot d\tau} = \frac{0,02}{12} = \frac{0,01}{6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$dn_S = (+4) \cdot \frac{dn_A}{(-6)} = -\frac{2}{3} dn_A \quad \text{a} \quad r_S = -\frac{dn_S}{V \cdot d\tau} = -\frac{2}{3} \cdot \frac{dn_A}{V \cdot d\tau} = \frac{0,04}{3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

A v případě reakce (3) $12 A + 2 B \rightarrow R + 8 S$

$$d\xi(3) = \frac{dn_A}{(-12)} = \frac{dn_B}{(-2)} = \frac{dn_R}{(+1)} = \frac{dn_S}{(+8)} \quad \text{a tedy}$$

$$dn_B = (-2) \cdot \frac{dn_A}{(-12)} = \frac{1}{6} dn_A \quad \text{a} \quad r_B = -\frac{dn_B}{V \cdot d\tau} = -\frac{1}{6} \cdot \frac{dn_A}{V \cdot d\tau} = \frac{0,02}{6} = \frac{0,01}{3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$dn_R = (+1) \cdot \frac{dn_A}{(-12)} = -\frac{1}{12} dn_A \quad \text{a} \quad r_R = -\frac{dn_R}{V \cdot d\tau} = -\frac{1}{12} \cdot \frac{dn_A}{V \cdot d\tau} = \frac{0,02}{12} = \frac{0,01}{6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$dn_S = (+8) \cdot \frac{dn_A}{(-12)} = -\frac{2}{3} dn_A \quad \text{a} \quad r_S = -\frac{dn_S}{V \cdot d\tau} = -\frac{2}{3} \cdot \frac{dn_A}{V \cdot d\tau} = \frac{0,04}{3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

1.2.2 JINÉ VYJÁDŘENÍ REAKČNÍ RYCHLOSTI

Kinetika chemické reakce může být charakterizována také pomocí dalších veličin, nejčastěji koncentrace. Časová změna koncentrace je však mírou reakční rychlosti pouze tehdy, probíhá-li reakce za konstantního objemu (tj. v uzavřeném reaktoru, jehož objem se nemění, popř. jde-li o reakci, při níž se nemění celkové látkové množství). Pak platí

$$r = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_i}{V \cdot d\tau} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{d\tau} \quad (1.4)$$

Jiná možnost je časová změna parciálního tlaku jednotlivých složek, stupně přeměny nebo vhodné aditivní vlastnosti jako je celkové látkové množství, celkový tlak nebo objem soustavy, elektrická vodivost, optická otáčivost atd., jak ukazují následující příklady.

Příklad 1-3 Rychlost změny koncentrace v izotermicky-izobarickém systému

Kinetika elementární reakce $A(g) + 2B(g) = R(g)$ byla při konstantní teplotě 500 K a konstantním tlaku 122 kPa studována měřením celkového objemu reagující směsi v závislosti na čase. V okamžiku, kdy se objem systému měnil rychlostí $dV/d\tau = -0,15 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, měl okamžitý objem soustavy hodnotu $V = 4,35 \text{ m}^3$ a pro látková množství jednotlivých složek platilo $n_A = n_B/3 = 5 n_R$. Za předpokladu ideálního chování stanovte rychlosti změny koncentrací jednotlivých složek v tomto časovém okamžiku.

Řešení:

Objem reagující soustavy není konstantní. Pro koncentrace jednotlivých složek a jejich změny s časem platí

$$c_i = \frac{n_i}{V}, \quad \frac{dc_i}{d\tau} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{d\tau} + n_i \cdot \left(-\frac{1}{V^2}\right) \cdot \frac{dV}{d\tau} \quad [1]$$

Celkové látkové množství, které je v daném časovém okamžiku přítomno v systému, je za předpokladu ideálního chování dáno stavovou rovnicí

$$n = \frac{pV}{RT} \quad [2]$$

a je rovno součtu okamžitých látkových množství jednotlivých složek:

$$n = n_A + n_B + n_R = n_A + 3 n_A + \frac{1}{5} n_A = 4,2 n_A \quad [3]$$

Z rovnic [2] a [3] vyjádříme látková množství jednotlivých složek v daném časovém okamžiku:

$$n_A = \frac{pV}{4,2 \cdot RT} = \frac{122 \cdot 10^3 \cdot 4,35}{4,2 \cdot 8,314 \cdot 500} = 30,4 \text{ mol} \quad [4]$$

$$n_B = 3 n_A = 3 \cdot 30,4 = 91,2 \text{ mol} \quad [5]$$

$$n_R = \frac{1}{5} n_A = \frac{1}{5} \cdot 30,4 = 6,08 \text{ mol} \quad [6]$$

Pro změnu celkového látkového množství s časem za konstantního tlaku platí

$$\frac{dn}{d\tau} = \frac{p}{RT} \cdot \frac{dV}{d\tau} \quad [7]$$

a vzhledem k podmínce dané stechiometrií

$$\frac{dn_A}{v_A} = \frac{dn_B}{v_B} = \frac{dn_R}{v_R} = \frac{dn}{\sum v_i} \quad [8]$$

můžeme vyjádřit změnu látkového množství složky A s časem

$$\frac{dn_A}{d\tau} = \frac{v_A}{\sum v_i} \cdot \frac{dn}{d\tau} = \frac{v_A}{\sum v_i} \cdot \frac{p}{RT} \cdot \frac{dV}{d\tau} = \frac{(-1) \cdot 122 \cdot 10^3 \cdot (-0,15)}{(1-2-1) \cdot 8,314 \cdot 500} = -2,2011 \text{ mol h}^{-1} \quad [9]$$

a rychlost změny látkových množství zbývajících dvou složek:

$$\frac{dn_B}{d\tau} = \frac{v_B}{v_A} \cdot \frac{dn_A}{d\tau} = \frac{(-2)}{(-1)} \cdot (-2,2011) = -4,4022 \text{ mol h}^{-1} \quad [10]$$

$$\frac{dn_R}{d\tau} = \frac{v_R}{v_A} \cdot \frac{dn_A}{d\tau} = \frac{(+1)}{(-1)} \cdot (-2,2011) = +2,2011 \text{ mol h}^{-1} \quad [11]$$

Pomocí hodnot okamžitých látkových množství [4] až [6] a jejich časových změn [9] až [10] vypočteme podle vztahu [1] změny koncentrace jednotlivých složek s časem:

$$\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_A}{d\tau} - \frac{n_A}{V^2} \cdot \frac{dV}{d\tau} = \frac{(-2,2011)}{4,35} - \frac{30,4}{4,35^2} \cdot (-0,15) = -0,265 \text{ mol m}^{-3} \text{ h}^{-1}$$

$$\frac{dc_B}{d\tau} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_B}{d\tau} - \frac{n_B}{V^2} \cdot \frac{dV}{d\tau} = \frac{(-4,4022)}{4,35} - \frac{91,2}{4,35^2} \cdot (-0,15) = -0,289 \text{ mol m}^{-3} \text{ h}^{-1}$$

$$\frac{dc_R}{d\tau} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_R}{d\tau} - \frac{n_R}{V^2} \cdot \frac{dV}{d\tau} = \frac{(2,2011)}{4,35} - \frac{6,08}{4,35^2} \cdot (-0,15) = +0,5542 \text{ mol m}^{-3} \text{ h}^{-1}$$

Příklad 1-4 Reakční rychlost vyjádřená pomocí časové změny parciálních tlaků

Pro reakci mezi ideálními plyny



která probíhá v reaktoru o konstantním objemu, vyjádřete reakční rychlost r pomocí časové změny parciálních tlaků jednotlivých složek.

Řešení:

Podle definiční rovnice (1.2) pro reakční rychlost platí

$$r = \frac{1}{v_A} \cdot \frac{dn_A}{V \cdot d\tau} = \frac{1}{v_B} \cdot \frac{dn_B}{V \cdot d\tau} = \frac{1}{v_R} \cdot \frac{dn_R}{V \cdot d\tau} \quad [1]$$

Protože jde o reakci mezi ideálními plyny, může být vztah mezi látkovým množstvím každé ze složek a jejím parciálním tlakem vyjádřen stavovou rovnicí

$$p_i \cdot V = n_i \cdot RT \quad [2]$$

Za konstantního objemu je

$$\frac{dn_i}{d\tau} = \frac{V}{RT} \cdot \frac{dp_i}{d\tau}$$

a vztah [1] má tvar

$$r = \frac{1}{v_A RT} \cdot \frac{dp_A}{d\tau} = \frac{1}{v_B RT} \cdot \frac{dp_B}{d\tau} = \frac{1}{v_R RT} \cdot \frac{dp_R}{d\tau}$$

Příklad 1-5 Reakční rychlost vyjádřená pomocí časové změny stupně přeměny

Pro reakci $1/2 \text{ B (g)} + \text{C (g)} = \text{R (g)}$, která probíhá (a) za konstantního tlaku, (b) za konstantního objemu, vyjádřete reakční rychlost r pomocí časové změny stupně přeměny. Výchozí směs obsahuje složky C a B v molárním poměru 3:1.

Řešení:

Místo rozsahu reakce ξ se pro vyjádření míry chemické přeměny systému často používá *stupně přeměny*, který je obvykle definován pro *klíčovou složku*. Tou je v tomto případě látka B, protože její množství ve výchozí směsi je menší než stechiometrické:

$$\alpha_B = \frac{n_{B,0} - n_B}{n_{B,0}}$$

kde $n_{B,0}$ je látkové množství klíčové složky na počátku a n_B její látkové množství v určitém časovém okamžiku.

$$n_B = n_{B,0} - n_{B,0} \cdot \alpha_B, \quad dn_B = -n_{B,0} \cdot d\alpha_B$$

(a) za konstantního tlaku

$$r = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dn_B}{V \cdot d\tau} = \frac{1}{(-\frac{1}{2})} \cdot \frac{(-n_{B,0} \cdot d\alpha_B)}{V \cdot d\tau} = \underline{\underline{2 \frac{n_{B,0}}{V} \cdot \frac{d\alpha_B}{d\tau}}}$$

(b) za konstantního objemu $n_{B,0}/V = c_{B,0}$

$$\underline{\underline{r = 2 c_{B,0} \cdot \frac{d\alpha_B}{d\tau}}}$$

Příklad 1-6 Reakční rychlost vyjádřená pomocí časové změny celkového tlaku

Reakce $2 \text{ A (g)} = \text{R (g)} + 1/2 \text{ S (g)}$, která probíhá za konstantní teploty a objemu, byla sledována měřením celkového tlaku. Tlak na počátku reakce byl p_0 . Za předpokladu ideálního chování vyjádřete reakční rychlost J pomocí rychlosti změny celkového tlaku v systému.

Řešení:

$$n_A = n_{A,0} + \nu_A \cdot \xi = n_{A,0} - 2 \xi$$

$$n_R = n_{R,0} + \nu_R \cdot \xi = n_{R,0} + \xi$$

$$n_S = n_{S,0} + \nu_S \cdot \xi = n_{S,0} + \frac{1}{2} \xi$$

$$\begin{aligned} n &= \underbrace{(n_{A,0} + \nu_A \cdot \xi)}_{n_A} + \underbrace{(n_{R,0} + \nu_R \cdot \xi)}_{n_R} + \underbrace{(n_{S,0} + \nu_S \cdot \xi)}_{n_S} = n_0 + \xi \cdot \sum \nu_i \\ &= (n_{A,0} - 2 \xi) + (n_{R,0} + \xi) + (n_{S,0} + \frac{1}{2} \xi) = n_0 - \frac{1}{2} \xi \end{aligned}$$

kde $n_0 = n_{A,0} + n_{R,0} + n_{S,0}$ je celkové látkové množství v systému na počátku a n látkové množství v určitém časovém okamžiku. Vztah mezi látkovým množstvím a celkovým tlakem v systému je za předpokladu ideálního chování vyjádřen stavovou rovnicí

na počátku $n_0 = \frac{p_0 \cdot V}{RT}$ a v určitém časovém okamžiku $n = \frac{p \cdot V}{RT}$

takže platí $\frac{p \cdot V}{RT} = \frac{p_0 \cdot V}{RT} - \frac{1}{2} \xi$ nebo obecně $\frac{p \cdot V}{RT} = \frac{p_0 \cdot V}{RT} + \sum \nu_i \cdot \xi$

a za konstantní teploty a objemu pro změnu celkového tlaku s časem dostaneme

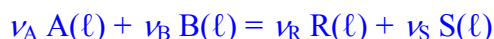
$$\frac{dp}{d\tau} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{RT}{V} \cdot \frac{d\xi}{d\tau} \qquad \frac{dp}{d\tau} = \sum v_i \cdot \frac{RT}{V} \cdot \frac{d\xi}{d\tau}$$

Pro reakční rychlost J , definovanou rovnicí (1-1) pak dostaneme

$$J = \frac{d\xi}{d\tau} = -\frac{2V}{RT} \cdot \frac{dp}{d\tau} \qquad \text{popř.} \qquad J = \frac{d\xi}{d\tau} = \sum v_i \cdot \frac{V}{RT} \cdot \frac{dp}{d\tau}$$

Příklad 1-7 Reakční rychlost vyjádřená pomocí časové změny celkového objemu

Kinetika reakce



byla sledována dilatometricky. Reakce probíhá při konstantním tlaku a teplotě v kapalně fázi, která se chová jako ideální roztok ($\Delta V_{\text{směšovací}} = 0$). Molární objem čisté i -té složky ($i = A, B, R, S$) je V_{mi}^\bullet . Najděte výraz pro vyjádření reakční rychlosti pomocí časové změny celkového objemu systému.

Řešení:

Reakční rychlost je definována vztahem (1.1)

$$J = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_i}{d\tau}$$

Celkový objem systému je dán součtem

$$V = n_A \cdot V_{mA}^\bullet + n_B \cdot V_{mB}^\bullet + n_R \cdot V_{mR}^\bullet + n_S \cdot V_{mS}^\bullet \qquad [1]$$

a pro jeho časovou změnu platí

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{dn_A}{d\tau} \cdot V_{mA}^\bullet + \frac{dn_B}{d\tau} \cdot V_{mB}^\bullet + \frac{dn_R}{d\tau} \cdot V_{mR}^\bullet + \frac{dn_S}{d\tau} \cdot V_{mS}^\bullet \qquad [2]$$

Pro změny látkových množství jednotlivých složek ze stechiometrie plyne

$$\frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_R}{\nu_R} = \frac{dn_S}{\nu_S} \qquad [3]$$

Jestliže se reakcí změní např. látkové množství složky A o dn_A , pak pro změny látkových množství ostatních složek platí

$$dn_B = \nu_B \frac{dn_A}{\nu_A}, \quad dn_R = \nu_R \frac{dn_A}{\nu_A} \quad \text{a} \quad dn_S = \nu_S \frac{dn_A}{\nu_A} \qquad [4]$$

a po dosazení rovnice [2] pro rychlost změny celkového objemu dostaneme

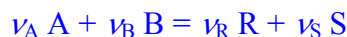
$$\begin{aligned} \frac{dV}{d\tau} &= \frac{dn_A}{d\tau} \cdot V_{mA}^\bullet + \nu_B \cdot \frac{dn_A}{\nu_A \cdot d\tau} \cdot V_{mB}^\bullet + \nu_R \cdot \frac{dn_A}{\nu_A \cdot d\tau} \cdot V_{mR}^\bullet + \nu_S \cdot \frac{dn_A}{\nu_A \cdot d\tau} \cdot V_{mS}^\bullet \\ &= \underbrace{\frac{dn_A}{\nu_A \cdot d\tau}}_J \cdot \underbrace{\left(\nu_A \cdot V_{mA}^\bullet + \nu_B \cdot V_{mB}^\bullet + \nu_R \cdot V_{mR}^\bullet + \nu_S \cdot V_{mS}^\bullet \right)}_{\Sigma(\nu_i \cdot V_{mi}^\bullet)} \end{aligned}$$

Vztah mezi reakční rychlostí J a časovou změnou celkového objemu má za předpokladu aditivity objemů tvar

$$J = \frac{1}{\Sigma(\nu_i \cdot V_{mi}^\bullet)} \cdot \frac{dV}{d\tau}$$

Příklad 1-8 Reakční rychlost vyjádřená časovou změnou vodivosti

Kinetiku iontové reakce



která probíhá za konstantní teploty a objemu, může být sledována měřením vodivosti reagujícího systému. Znáte-li molární vodivosti iontů A, B, R a S, o nichž je možno předpokládat, že se nemění s časem, najděte vztah mezi

- (a) reakční rychlostí J a rychlostí změny měrné vodivosti,
(b) časovou změnou koncentrace A a rychlostí změny měrné vodivosti roztoku.

Řešení:

(a) Vyjdeme z předpokladu, že v uvažovaném roztoku je molární vodivost iontů nezávislá na koncentraci. Pro měrnou vodivost každé ze složek platí

$$\kappa_i = \lambda_i \cdot c_i$$

Měrná vodivost celého reagujícího systému je dána součtem

$$\kappa = \sum \kappa_i = \sum (\lambda_i \cdot c_i) = \sum (\lambda_i \cdot \frac{n_i}{V})$$

a pro její změnu s časem platí

$$\begin{aligned} \frac{d\kappa}{d\tau} &= \frac{1}{V} \sum (\lambda_i \cdot \frac{dn_i}{d\tau}) = \frac{1}{V} \left(\lambda_A \cdot \frac{dn_A}{d\tau} + \lambda_B \cdot \frac{dn_B}{d\tau} + \lambda_R \cdot \frac{dn_R}{d\tau} + \lambda_S \cdot \frac{dn_S}{d\tau} \right) \\ &= \frac{1}{V} \left(\lambda_A \cdot \frac{dn_A}{d\tau} + \lambda_B \cdot \frac{\nu_B}{\nu_A} \cdot \frac{dn_A}{d\tau} + \lambda_R \cdot \frac{\nu_R}{\nu_A} \cdot \frac{dn_A}{d\tau} + \lambda_S \cdot \frac{\nu_S}{\nu_A} \cdot \frac{dn_A}{d\tau} \right) \\ &= \frac{1}{V} \cdot \underbrace{\frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{dn_A}{d\tau}}_J \cdot \underbrace{(\lambda_A \cdot \nu_A + \lambda_B \cdot \nu_B + \lambda_R \cdot \nu_R + \lambda_S \cdot \nu_S)}_{\sum (\lambda_i \cdot \nu_i)} \end{aligned}$$

$$J = \frac{V}{\sum (\lambda_i \cdot \nu_i)} \cdot \frac{d\kappa}{d\tau}$$

(b) Za konstantního objemu je

$$J = \frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{dn_A}{d\tau} = \frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{V \cdot dc_A}{d\tau} = \frac{V}{\sum (\lambda_i \cdot \nu_i)} \cdot \frac{d\kappa}{d\tau}$$

$$\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{\nu_A}{\sum (\lambda_i \cdot \nu_i)} \cdot \frac{d\kappa}{d\tau}$$

Příklad 1-9 Reakční rychlost vyjádřená časovou změnou optické otáčivosti

Látky B, C a S jsou opticky aktivní. Reakci



probíhající za konstantní teploty a objemu ve vodném roztoku, je proto možno sledovat polarimetricky. Úhel otočení roviny lineárně polarizovaného světla opticky aktivní látkou i , β_i , je dán vztahem

$$\beta_i = [\beta_i] \cdot \ell \cdot w_i,$$

kde $[\beta_i]$ je měrná otáčivost látky i , která se v průběhu reakce nemění, ℓ je tloušťka vrstvy roztoku, $w_i = m_i/V$ je hmotnostní koncentrace roztoku (tj. hmotnost m_i složky i v objemu roztoku V). Úhel otočení je aditivní vlastnost. Odvoďte vztah, vyjadřující reakční rychlost pomocí rychlosti změny úhlu otočení, $d\beta/d\tau$.

Řešení:

Úhel otočení je aditivní vlastnost, takže platí

$$\beta = \sum [\beta_i] \cdot \ell \cdot w_i = \ell \cdot \sum [\beta_i] \cdot \frac{m_i}{V} = \frac{\ell}{V} \cdot ([\beta_B] \cdot n_B \cdot M_B + [\beta_C] \cdot n_C \cdot M_C + [\beta_S] \cdot n_S \cdot M_S)$$

$$\frac{d\beta}{d\tau} = \frac{\ell}{V} \cdot \left([\beta_B] \cdot \frac{dn_B}{d\tau} \cdot M_B + [\beta_C] \cdot \frac{dn_C}{d\tau} \cdot M_C + [\beta_S] \cdot \frac{dn_S}{d\tau} \cdot M_S \right)$$

Pro změny látkových množství jednotlivých složek, způsobené reakcí, ze stechiometrie plyne

$$\frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_S}{\nu_S}$$

Změní-li se např. látkové množství složky B o dn_B , pak pro změny látkových množství ostatních složek platí

$$dn_C = \nu_C \frac{dn_B}{\nu_B} \quad \text{a} \quad dn_S = \nu_S \frac{dn_B}{\nu_B}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\beta}{d\tau} &= \frac{\ell}{V} \cdot \left([\beta_B] \cdot M_B \frac{dn_B}{d\tau} + [\beta_C] \cdot M_C \cdot \frac{\nu_C}{\nu_B} \cdot \frac{dn_B}{d\tau} + [\beta_S] \cdot M_S \cdot \frac{\nu_S}{\nu_B} \cdot \frac{dn_B}{d\tau} \right) \\ &= \underbrace{\frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dn_B}{d\tau}}_J \cdot \frac{\ell}{V} \cdot \underbrace{([\beta_B] \cdot M_B \cdot \nu_B + [\beta_C] \cdot M_C \cdot \nu_C + [\beta_S] \cdot M_S \cdot \nu_S)}_{\Sigma([\beta_i] \cdot M_i \cdot \nu_i)} \end{aligned}$$

$$J = \frac{V}{\ell \cdot \Sigma([\beta_i] \cdot M_i \cdot \nu_i)} \cdot \frac{d\beta}{d\tau}$$

1.3 DIFERENCIÁLNÍ RYCHLOSTNÍ ROVNICE

Reakční rychlost bude přirozeně záviset především na struktuře reagujících látek. K tomu, aby mohlo dojít k výměně nebo sdílení elektronů za vzniku reakčních produktů, musí nastat těsný kontakt částic reaktantů. Reakční rychlost budou proto výrazně ovlivňovat též faktory, které zvyšují pravděpodobnost těsného kontaktu molekul (iontů, atomů, radikálů). Je to především

- zvýšení počtu částic v objemové jednotce (tj. zvýšení koncentrace)
- zvýšení intenzity molekulárních pohybů (tj. zvýšení teploty)
- zvětšení povrchu (lépe probíhají reakce v plynném a kapalném stavu než v pevném a např. práškovité látky reagují rychleji než zrnité nebo kusové)

V **homogenních** systémech závisí reakční rychlost na teplotě a složení reakční směsi. Vztah, který tuto závislost popisuje, se nazývá *rychlostní rovnice*. U *jednoduchých* reakcí představuje součin dvou funkcí - jedna závisí na *teplotě*, druhá na *koncentracích*, popř. *parciálních tlacích výchozích složek*:

$$r = k_c(T) \cdot f(c_i, \dots), \text{ popř. } r = k_p(T) \cdot f(p_i, \dots) \quad (1.5)$$

1.3.1 RYCHLOSTNÍ KONSTANTA

Veličina k_c , popř. k_p - **rychlostní konstanta** - je číselně rovna rychlosti reakce při jednotkových koncentracích (parciálních tlacích) výchozích látek. Je tedy vhodnou kinetickou veličinou pro porovnávání rychlostí jednotlivých reakcí - čím je větší, tím rychleji reakce probíhá.

Rychlostní konstanta je funkcí teploty. Teplotní závislost je popsána rovnicí, navrženou Svante Arrheniem:

$$k = A \cdot e^{-E^*/RT} \quad (1.6)$$

Konstanta A se nazývá předexponenciální (frekvenční) faktor (jeho rozměr je shodný s rozměrem rychlostní konstanty), E^* (Arrheniova) aktivační energie - její název vychází z představy, že reagovat mohou pouze molekuly s dostatečnou energií, tedy aktivované molekuly, vykazující energii vyšší než jistá mez E^* . Logaritmický tvar

$$\ln k = \ln A - \frac{E^*}{RT}, \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E^*}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1.7)$$

je lineární v souřadnicích $\ln k$; $1/T$. Vyjádření v diferenciálním tvaru,

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E^*}{RT^2} \quad (1.8)$$

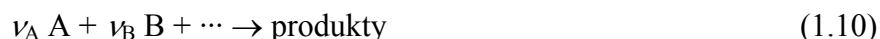
je matematicky shodné s van't Hoffovou izobarou (viz Chemické rovnováhy) nebo s Clausiovou-Clapeyronovou rovnicí (viz Fázové rovnováhy). Protože aktivační energie je vždy kladná (rovněž $RT > 0$), je

$$\frac{d \ln k}{dT} > 0 \quad (1.9)$$

- tedy rychlostní konstanta elementárních reakcí s teplotou vždy stoupá. Většina reakcí, které probíhají rozumnou rychlostí, tj. mají poločas minuty až hodiny, má hodnotu aktivační energie 50 až 110 kJ/mol. To odpovídá empiricky zjištěnému pravidlu, že při zvýšení teploty o 10° vzroste reakční rychlost dva až čtyřikrát.

1.3.2 KONCENTRAČNÍ FUNKCE, ŘÁD REAKCE

Koncentrační funkce se u jednoduchých homogenních reakcí zpravidla vyjadřuje jako součin mocnin koncentrací (parciálních tlaků) jednotlivých výchozích složek. Např. pro reakci



má kinetická rovnice tvar

$$r = k_c \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \dots \quad (1.11)$$

popř.

$$r = k_p \cdot p_A^\alpha \cdot p_B^\beta \dots \quad (1.12)$$

kde c_A, c_B, \dots (p_A, p_B, \dots) jsou okamžité koncentrace (parciální tlaky, probíhá-li reakce v plynné fázi,) výchozích látek.

Exponenty $\alpha, \beta \dots$ se určují na základě experimentu a nazývají se **řády reakce vzhledem k jednotlivým složkám**. Obecně nejsou tyto exponenty totožné se stechiometrickými koeficienty, pouze v případě elementárních reakcí. Součet dílčích reakčních řádů se nazývá celkový řád reakce

$$n = \alpha + \beta + \dots \quad (1.13)$$

Protože řád reakce vyplývá z empiricky nalezené rychlostní rovnice, může nabývat nejrůznějších hodnot a nedává informaci o mechanismu reakce.

Na použitém tvaru rychlostní rovnice a na způsobu vyjádření rychlosti reakce závisí **rozměr i hodnota rychlostní konstanty**. Pro popis reakce



která je řádu $n = \alpha + \beta$, kde α je řád reakce vzhledem k A, β řád reakce vzhledem k B, je možno zvolit různé způsoby* :

- **časová změna rozsahu reakce vztahovaná na jednotku objemu** je vyjádřena jako funkce koncentrací výchozích složek

$$\frac{dn_i}{\nu_i V d\tau} = k_c \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta, \quad [k_c] = \text{koncentrace}^{(1-n)} \text{ čas}^{-1} \quad (1.15)$$

Jako konkrétní případ budeme opět uvažovat reakci $3 A + \frac{1}{2} B \rightarrow \frac{1}{4} R + 2 S$:

$$\frac{dn_A}{(-3)V d\tau} = \frac{dn_B}{(-\frac{1}{2})V d\tau} = \frac{dn_R}{(+\frac{1}{4})V d\tau} = \frac{dn_S}{(+2)V d\tau} = k_c \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta$$

- **rychlost ubývání nebo vzniku jednotlivých složek** je vyjádřena jako funkce koncentrací výchozích složek

$$-\frac{dn_{i,\text{vých}}}{V d\tau} = k_{ci} \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta, \quad [k_{ci}] = \text{koncentrace}^{(1-n)} \text{ čas}^{-1} \quad (1.16)$$

$$+\frac{dn_{i,\text{prod}}}{V d\tau} = k_{ci} \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta, \quad [k_{ci}] = \text{koncentrace}^{(1-n)} \text{ čas}^{-1} \quad (1.17)$$

Mezi rychlostními konstantami k_c a k_{ci} platí vztah

$$k_{ci} = |\nu_i| \cdot k_c \quad (1.18)$$

* Dolní indexy c nebo p označují, že jako míra zastoupení látek v reakční směsi byla zvolena koncentrace, popř. tlak, index i u rychlostní konstanty znamená, že rychlost je vztahována na složku i

Pro reakci $3 A + \frac{1}{2} B \rightarrow \frac{1}{4} R + 2 S$:

$$-\frac{dn_A}{V d\tau} = k_{cA} \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta, \quad k_{cA} = 3 k_c \quad ; \quad +\frac{dn_R}{V d\tau} = k_{cR} \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta, \quad k_{cR} = \frac{1}{4} k_c$$

$$-\frac{dn_B}{V d\tau} = k_{cB} \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta, \quad k_{cB} = \frac{1}{2} k_c \quad ; \quad +\frac{dn_S}{V d\tau} = k_{cS} \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta, \quad k_{cS} = 2 k_c$$

- změna *parciálních tlaků* s časem je vyjádřena jako funkce parciálních tlaků

Pro reakce mezi ideálními plyny za konstantního objemu pro parciální tlaky platí

$$p_i = \frac{n_i}{V} \cdot RT = c_i \cdot RT, \quad dp_i = \frac{dn_i}{V} \cdot RT = dc_i \cdot RT \quad (1.19)$$

Po dosazení do rovnice (1.15) dostaneme

$$\frac{d(p_i / RT)}{v_i \cdot d\tau} = k_c \cdot \left(\frac{p_A}{RT}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{p_B}{RT}\right)^\beta \quad (1.20)$$

úpravou
$$\frac{dp_i}{v_i \cdot d\tau} = k_c \cdot (RT)^{1-n} \cdot p_A^\alpha \cdot p_B^\beta = k_p \cdot p_A^\alpha \cdot p_B^\beta \quad (1.21)$$

Konstanta k_p má rozměr $[k_p] = \text{tlak}^{(1-n)} \text{ čas}^{-1}$. Je zřejmé, že platí

$$k_p = k_c \cdot (RT)^{1-n} \quad (1.22)$$

- Podobně jako u koncentračního vyjádření, používá se i zde vyjádření *pomocí rychlosti úbytku parciálního tlaku* některé z výchozích látek,

$$-\frac{dp_{i,\text{reaktant}}}{d\tau} = k_{pi} \cdot p_A^\alpha \cdot p_B^\beta, \quad [k_{pi}] = \text{tlak}^{(1-n)} \text{ čas}^{-1} \quad (1.23)$$

nebo rychlosti přírůstku parciálního tlaku některého z produktů

$$+\frac{dp_{i,\text{product}}}{d\tau} = k_{pi} \cdot p_A^\alpha \cdot p_B^\beta, \quad [k_{pi}] = \text{tlak}^{(1-n)} \text{ čas}^{-1} \quad (1.24)$$

kde
$$k_{pi} = |v_i| \cdot k_p \quad (1.25)$$

Např. pro výše uvedenou reakci je

$$-\frac{dp_A}{d\tau} = k_{pA} \cdot p_A^\alpha \cdot p_B^\beta \quad k_{pA} = 3 k_p \quad ; \quad +\frac{dp_R}{d\tau} = k_{pR} \cdot p_A^\alpha \cdot p_B^\beta \quad k_{pR} = \frac{1}{4} k_p$$

$$-\frac{dp_B}{d\tau} = k_{pB} \cdot p_A^\alpha \cdot p_B^\beta \quad k_{pB} = \frac{1}{2} k_p \quad ; \quad +\frac{dp_S}{d\tau} = k_{pS} \cdot p_A^\alpha \cdot p_B^\beta \quad k_{pS} = 2 k_p$$

- Rovněž se používá rychlostních rovnic, v nichž je rychlost reakce, daná rovnicí (1.2), funkcí parciálních tlaků

$$\frac{dn_i}{v_i V d\tau} = k'_p \cdot p_A^\alpha \cdot p_B^\beta, \quad [k'_p] = \text{koncentrace} \cdot \text{tlak}^{(-n)} \cdot \text{čas}^{-1} \quad (1.26)$$

nebo v nichž je rychlost reakce vyjádřena pomocí parciálních tlaků funkcí koncentrací výchozích látek

$$\frac{dp_i}{v_i \cdot d\tau} = k'_c \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta, \quad [k'_c] = \text{tlak} \cdot \text{koncentrace}^{(-n)} \cdot \text{čas}^{-1} \quad (1.27)$$

Rychlostní rovnice

- umožňuje předpovědět rychlost reakce na základě znalosti hodnoty rychlostní konstanty a složení reakční směsi.
- Konečný tvar rychlostní rovnice umožňuje provádět klasifikaci reakcí podle reakčního řádu
- Soulad experimentálně stanovené rychlostní rovnice s navrženým mechanismem je kritériem jeho správnosti

1.3.3 MOLEKULARITA REAKCE

Většina chemických reakcí však neprobíhá bezprostředně tak, jak je napsána stechiometrická rovnice, ale přes větší či menší počet mezistupňů a jim odpovídajících meziproductů. Jednoduché mezistupně, z nichž se skládá skutečný reakční průběh, se označují jako elementární kroky nebo **elementární reakce**. Rychlost těchto elementárních kroků lze popsat rychlostní rovnicí

$$r = k_c \cdot c_A^{|v_A|} \cdot c_B^{|v_B|} \dots \quad (1.28)$$

v níž jsou exponenty rovny počtům molekulárních útvarů, které se tohoto elementárního kroku zúčastňují, tedy stechiometrickým koeficientům. Jejich součet bude v tomto případě vyjadřovat *počet molekul či molekulárních útvarů, jejichž současná a bezprostřední interakce vede k chemické přeměně* a označuje se jako **molekularita reakce**. Na rozdíl od řádu reakce může molekularita nabývat pouze celočíselných kladných hodnot. S řádem reakce je molekularita totožná v případě, že se chemická reakce skládá jen z jednoho elementárního kroku. Reakce

monomolekulární : molekularita je jedna, tj. k reakci dojde rozpadem jedné molekuly, často následkem popudu zvenčí, např. pohlcením světelného kvanta, energetickou interakcí s částicí přítomného inertního plynu nebo rozpouštědla. *Všechny jaderné rozpady jsou monomolekulární;*

bimolekulární : molekularita je dvě, reagují dvě molekuly nebo atomy, stejné nebo různé, A+A nebo A+B; naprostá většina chemických reakcí patří do této skupiny

trimolekulární : molekularita je tři, tedy reagují tři molekuly nebo atomy (na stejném místě, ve stejném čase); reakcí tohoto typu je známo jen několik (a ani u těch není trimolekularita jednoznačně prokázána), neboť současné setkání tří částic v prostoru je málo pravděpodobné.

1.3.4 REAKČNÍ MECHANISMUS

Chemickou reakci chápeme tedy v převážné většině případů jako složenou z elementárních kroků a soubor těchto elementárních kroků, jimiž interpretujeme skutečný reakční průběh, se označuje jako **reakční mechanismus**. Je zřejmé, že má-li rychlostní rovnice jiný tvar než odpovídá stechiometrii, jedná se o reakci neelementární. Např. pro rozklad ozonu na kyslík, $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$, byla pro izochorický průběh experimentálně nalezena rovnice, vyjadřující rychlost úbytku ozonu ve tvaru

$$-\frac{dc_{\text{O}_3}}{d\tau} = k_{c(\text{O}_3)} \cdot c_{\text{O}_3}^2 \cdot c_{\text{O}_2}^{-1} \quad (1.29)$$

Rozklad ozonu je tedy jednoduchá neelementární reakce. (Dále uvidíme, že $k_{c(\text{O}_3)}$ je konstanta úměrnosti v rychlostní rovnici, v níž je rychlost reakce vyjádřena rychlostí ubývání ozonu)

1.4 INTEGRÁLNÍ RYCHLOSTNÍ ROVNICE

1.4.1 INTEGRÁLNÍ DATA

Řešení diferenciální rychlostní rovnice vede ke vztahu mezi parametry reagující soustavy (koncentracemi, látkovými množstvími nebo parciálními tlaky) a časem – k **integrální rychlostní rovnici**. Integrály se v jednodušších případech řeší analyticky a po dosazení okrajových podmínek lze získat analytické výrazy. Ve složitějších případech se vyhodnocují numericky a integrální kinetické závislosti se znázorňují graficky.

Z hlediska formální kinetiky je možno rozdělit chemické reakce na

- *jednoduché*, k jejichž popisu stačí jedna stechiometrická a jedna kinetická rovnice,
- *složitě (simultánní)*, kdy k vyjádření pozorovaných změn ve složení reagujícího systému je třeba použít několika stechiometrických rovnic a více než jednoho kinetického vztahu.

Při sestavování bilance používáme

 **rozsahu reakce vztaženého na jednotku objemu,**

$$x = \frac{\xi}{V} = \frac{c_i - c_{i,0}}{\nu_i} \quad (1.30)$$

pro koncentrace jednotlivých složek pak platí

$$c_i = c_{i0} + \nu_i \cdot x \quad (1.31)$$

 **stupně přeměny,** vztaženého ke klíčové složce K

$$\alpha = \frac{c_{K0} - c_K}{c_{K0}}, \quad \Rightarrow \quad c_K = c_{K0} - \alpha \cdot c_{K0} \quad (1.32)$$

$$\alpha = \frac{p_{K0} - p_K}{p_{K0}}, \quad \Rightarrow \quad p_K = p_{K0} - \alpha \cdot p_{K0} \quad (1.33)$$

 **změny tlaku Δp vyjádřeného pomocí rozsahu reakce,**

(za předpokladu platnosti stavové rovnice ideálního plynu, $p_i = c_i \cdot RT$)

$$\Delta p = \frac{\xi}{V} \cdot RT = \frac{c_i - c_{i0}}{\nu_i} \cdot RT = \frac{p_i - p_{i0}}{\nu_i} \quad (1.34)$$

pro parciální tlaky jednotlivých složek pak platí

$$p_i = p_{i0} + \nu_i \cdot \Delta p \quad (1.35)$$

Při zpracování dat získaných měřením celkového tlaku je třeba *vyjádřit parciální tlaky výchozích složek pomocí naměřené hodnoty celkového tlaku*. Za předpokladu ideálního chování platí Daltonův zákon

$$p = \sum p_i = \sum (p_{i0} + \nu_i \cdot \Delta p) = \sum p_{i0} + \Delta p \cdot \sum \nu_i = p_0 + \Delta p \cdot \sum \nu_i \quad (1.36)$$

kde $\sum p_{i0} = p_0$ (celkový tlak v systému na počátku reakce). Odtud

$$\Delta p = \frac{p - p_0}{\sum \nu_i} \quad (1.37)$$

1.4.2 POLOČAS

Jinou integrální veličinou, která je mírou rychlosti reakce je **poločas** $\tau_{1/2}$ - doba, za kterou klesne koncentrace výchozí látky na polovinu. Je-li více výchozích látek a jsou ve stechiometrickém poměru, *nezáleží* poločas na volbě výchozí složky. Nejsou-li ve stechiometrickém poměru, vztahuje se poločas zpravidla ke **klíčové složce**, tj. k látce, která nejdříve zreaguje.

Přehled integrálních kinetických rovnic pro jednosměrné reakce různých řádů je uveden v odst. 10.1 až 10.4.

Příklad 1-10 Diferenciální rychlostní rovnice

Reakce mezi látkami A a B probíhá podle stechiometrické rovnice



při teplotě 605 K v reaktoru o konstantním objemu $0,15 \text{ m}^3$. Počáteční koncentrace látky A je $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$, počáteční koncentrace látky B je $0,4 \text{ mol dm}^{-3}$. Reakce probíhá mechanismem formálně shodným s uvedeným schematem a pro její rychlostní konstantu byla nalezena hodnota

$$k_c = 0,4 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

Vypočítejte

(a) rychlost změny koncentrace látky A a látky B v okamžiku, kdy stupeň přeměny látky A je $\alpha_A = 0,75$,

(b) reakční rychlost J

(c) hodnotu rychlostní konstanty pro rychlostní rovnici $-\frac{dp_B}{d\tau} = k_{pB} \cdot p_A \cdot p_B^2$ (předpokládejte ideální chování všech plynných složek)

Řešení:

(a) Pro změnu koncentrace látky A platí rychlostní rovnice

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_c \cdot c_A \cdot c_B^2 \quad [1]$$

Bilance pomocí stupně přeměny:

$$\text{A je klíčová složka,} \quad \alpha_A = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}} = 0,75 \quad [2]$$

$$c_A = c_{A0} - c_{A0} \cdot \alpha_A \quad [3]$$

$$c_B = c_{B0} - 2 c_{A0} \cdot \alpha_A \quad [4]$$

$$c_A = c_{A0} \cdot \alpha_A \quad [5]$$

Bilanční vztahy dosadíme do rovnice [1] pro rychlost změny koncentrace látky A

$$\begin{aligned} -\frac{dc_A}{d\tau} &= k_c \cdot (c_{A0} - c_{A0} \cdot \alpha_A) \cdot (c_{B0} - 2 c_{A0} \cdot \alpha_A)^2 \\ &= 0,4 \cdot (0,15 - 0,15 \cdot 0,75) \cdot (0,4 - 2 \cdot 0,15 \cdot 0,75)^2 \\ \frac{dc_A}{d\tau} &= -4,594 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1} \end{aligned} \quad [6]$$

Rychlost změny koncentrace látky B:

$$r = \frac{dc_A}{(-1) d\tau} = \frac{dc_B}{(-2) d\tau} = \frac{dc_C}{(+1) d\tau} \quad [7]$$

$$\frac{dc_B}{d\tau} = 2 \frac{dc_A}{d\tau} = 2 \cdot (-4,594 \cdot 10^{-4}) = -9,188 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

(b) Za konstantního objemu ($V = 0,15 \text{ m}^3 = 150 \text{ dm}^3$) je reakční rychlost dána vztahem

$$J = r \cdot V = (-4,594 \cdot 10^{-4}) \cdot 150 = 6,891 \cdot 10^{-2} \text{ mol min}^{-1}$$

(c) Výpočet rychlostní konstanty k_{pB}

Do zadané rychlostní rovnice

$$-\frac{dp_B}{d\tau} = k_{pB} \cdot p_A \cdot p_B^2 \quad [8]$$

dosadíme za parciální tlaky jednotlivých složek ze stavové rovnice ideálního plynu, $p_i = c_i RT$:

$$-RT \frac{dc_B}{d\tau} = k_{pB} \cdot (c_A \cdot RT) \cdot (c_B \cdot RT)^2 \quad [9]$$

a porovnáme s rychlostní rovnicí [1]:

$$\frac{-\frac{dc_B}{d\tau}}{-\frac{dc_A}{d\tau}} = \frac{k_{pB} \cdot c_A \cdot c_B^2 \cdot (RT)^2}{k_c \cdot c_A \cdot c_B^2} \quad [10]$$

$$k_{pB} = \frac{k_c}{(RT)^2} \cdot \frac{dc_B/d\tau}{dc_A/d\tau} = \frac{0,4 \cdot 10^{-6}}{(8,314 \cdot 605)^2} \cdot 2 = 3,162 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$\left[\frac{\text{m}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}}{(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})^2 \cdot \text{K}^2} = \text{m}^6 \text{ J}^{-2} \text{ min}^{-1} = \text{Pa}^{-2} \text{ min}^{-1} \right]$$

Příklad 1-11 Diferenciální a integrální rychlostní rovnice

Pro reakci



probíhající při teplotě 60°C a konstantním objemu má rychlostní konstantu v rychlostní rovnici

$$-\frac{dc_E}{d\tau} = k_{cE} \cdot c_E \cdot c_M$$

hodnotu

$$k_{cE} = 6,9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Jsou-li počáteční koncentrace

(a) $c_{E0} = c_{M0} = 0,03 \text{ mol dm}^{-3}$,

(b) $c_{E0} = 0,03 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{M0} = 0,06 \text{ mol dm}^{-3}$,

(c) $c_{E0} = 0,03 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{M0} = 0,04 \text{ mol dm}^{-3}$,

vypočítejte, za jak dlouho bude zoxidováno 80 % ethanolu. Pro případ (c) vypočítejte poločas reakce.

Řešení:

Bilance: $x = (\xi/V) = \frac{c_E - c_{E0}}{(-3)} = \frac{c_M - c_{M0}}{(-4)} \quad [1]$

má být zoxidováno 80 % M : $c_{E0} - c_E = 0,8 c_{E0}$

$$c_E = c_{E0} - 3x \Rightarrow x = \frac{-0,8 \cdot 0,03}{(-3)} = 0,008 \text{ mol dm}^{-3} \quad [2]$$

$$c_M = c_{M0} - 4 \cdot x \quad [3]$$

Diferenciální rychlostní rovnice (viz také odst. 10.3.3):

$$r = \frac{dc_E}{(-3) d\tau} = k_c \cdot c_E \cdot c_M \quad [4]$$

Rychlost úbytku ethanolu:

$$-\frac{dc_E}{d\tau} = 3 k_c \cdot c_E \cdot c_M = k_{cE} \cdot c_E \cdot c_M \quad [5]$$

Vyjádření pomocí přeměny ($-dc_E = +3dx$, $k_c = k_{cE}/3$):

$$\frac{dx}{d\tau} = k_c \cdot (c_{E0} - 3x) \cdot (c_{M0} - 4x) \quad [6]$$

Integrální rychlostní rovnice získáme integrací rovnice [6]

$$\int_0^x \frac{dx}{(c_{E0} - 3x) \cdot (c_{M0} - 4x)} = \int_0^\tau k_c \cdot d\tau \quad [8]$$

1. Buď rozkladem na částečné zlomky:

$$\frac{1}{(c_{E0} - 3x) \cdot (c_{M0} - 4x)} = \frac{A}{(c_{E0} - 3x)} + \frac{B}{(c_{M0} - 4x)} = \frac{A \cdot (c_{M0} - 4x) + B \cdot (c_{E0} - 3x)}{(c_{E0} - 3x) \cdot (c_{M0} - 4x)} \quad [9]$$

odtud $0 = -4A - 3B \Rightarrow B = -\frac{4A}{3}$

a $1 = A \cdot c_{M0} + B \cdot c_{E0} \Rightarrow 1 = A \cdot c_{M0} + \left(-\frac{4A}{3}\right) \cdot c_{E0} \Rightarrow A = \frac{3}{3c_{M0} - 4c_{E0}}$
 $B = -\frac{4}{3c_{M0} - 4c_{E0}}$

$$\begin{aligned} \int_0^x \frac{dx}{(c_{E0} - 3x) \cdot (c_{M0} - 4x)} &= \frac{3}{3c_{M0} - 4c_{E0}} \cdot \int_0^x \frac{dx}{(c_{E0} - 3x)} - \frac{4}{3c_{M0} - 4c_{E0}} \cdot \int_0^x \frac{dx}{(c_{M0} - 4x)} \\ &= \frac{3}{3c_{M0} - 4c_{E0}} \cdot \frac{1}{(-3)} \cdot \ln \frac{(c_{E0} - 3x)}{c_{E0}} - \frac{4}{3c_{M0} - 4c_{E0}} \cdot \frac{1}{(-4)} \cdot \ln \frac{(c_{M0} - 4x)}{c_{M0}} \\ &= \frac{1}{3c_{M0} - 4c_{E0}} \cdot \ln \frac{c_{E0} \cdot (c_{M0} - 4x)}{c_{M0} \cdot (c_{E0} - 3x)} \end{aligned} \quad [10]$$

Rovnice [8] má tedy po integraci tvar

$$\frac{1}{3c_{M0} - 4c_{E0}} \cdot \ln \frac{c_{E0} \cdot (c_{M0} - 4x)}{c_{M0} \cdot (c_{E0} - 3x)} = k_c \cdot \tau \quad [11]$$

2. Použijeme již hotovou integrovanou rovnici z odst. 10.3.3:

$$\begin{aligned} \ln \frac{c_{E0} \cdot (c_{M0} - |v_M| \cdot x)}{c_{M0} \cdot (c_{E0} - |v_E| \cdot x)} &= (|v_E| \cdot c_{M0} - |v_M| \cdot c_{E0}) \cdot k_c \cdot \tau \\ \ln \frac{c_{E0} \cdot (c_{M0} - 4 \cdot x)}{c_{M0} \cdot (c_{E0} - 3 \cdot x)} &= (3c_{M0} - 4c_{E0}) \cdot k_c \cdot \tau \end{aligned}$$

(a) $c_{E0} = c_{M0} = 0,03 \text{ mol dm}^{-3}$, $x = 0,008 \text{ mol dm}^{-3}$
 $c_E = c_{E0} - 3x = 0,03 - 3 \cdot 0,008 = 0,006 \text{ mol dm}^{-3}$
 $c_M = c_{M0} - 4 \cdot x = 0,03 - 4 \cdot 0,008 = -0,002 \text{ mol dm}^{-3}$

Za těchto počátečních koncentrací nemůže reakce probíhat tak dlouho, aby zreagovalo 80 % původně přítomného ethanolu, počáteční koncentrace manganistanu je menší než odpovídá stechiometrii (musela by být minimálně $0,032 \text{ mol dm}^{-3}$).

(b) $c_{E0} = 0,03 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{M0} = 0,06 \text{ mol dm}^{-3}$, $x = 0,008 \text{ mol dm}^{-3}$,
 $k_c = k_{cE}/3 = (6,9 \cdot 10^{-9})/3 = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

dosadíme do rovnice [11]

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{1}{k_c \cdot (3c_{M0} - 4c_{E0})} \cdot \ln \frac{c_{E0} \cdot (c_{M0} - 4x)}{c_{M0} \cdot (c_{E0} - 3x)} = \frac{1}{2,3 \cdot 10^{-3} \cdot (3 \cdot 0,06 - 4 \cdot 0,03)} \cdot \ln \frac{0,03 \cdot (0,06 - 4 \cdot 0,008)}{0,06 \cdot (0,03 - 3 \cdot 0,008)} \\ &\tau = 6139,84 \text{ s} = \mathbf{1,706 \text{ h}} \end{aligned}$$

(c) počáteční koncentrace složek jsou ve stechiometrickém poměru,

$$\frac{c_{E0}}{(-3)} = \frac{c_{M0}}{(-4)} \quad [12]$$

$$\frac{dx}{d\tau} = k_c \cdot (c_{E0} - 3x) \cdot \left(\frac{4}{3}c_{E0} - 4x\right) = \frac{4}{3} \cdot k_c \cdot (c_{E0} - 3x)^2 \quad [13]$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(c_{E0} - 3x)^2} = \frac{4}{3} \int_0^\tau k_c \cdot d\tau \quad [14]$$

$$-\frac{1}{3} \cdot \left(\frac{1}{c_{E0}} - \frac{1}{(c_{E0} - 3x)} \right) = \frac{4}{3} k_c \cdot \tau \quad [15]$$

$$\tau = \frac{1}{4k_c} \cdot \left(\frac{1}{(c_{E0} - 3x)} - \frac{1}{c_{E0}} \right) = \frac{1}{4 \cdot 2,3 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(\frac{1}{0,03 - 3 \cdot 0,008} - \frac{1}{0,03} \right) \quad [16]$$

$$\tau = 14192,75 \text{ s} = 4,026 \text{ h}$$

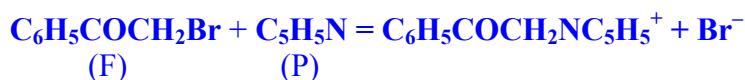
Poločas: $c_E = c_{E0}/2$, $x = \frac{1}{3}(c_{E0} - c_E) = \frac{1}{3}(c_{E0} - \frac{1}{2}c_{E0}) = \frac{1}{6}c_{E0} = \frac{0,03}{6} = 0,005$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{4 \cdot 2,3 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(\frac{1}{(0,03 - 3 \cdot 0,005)} - \frac{1}{0,03} \right) \quad [17]$$

$$\tau = 3623,19 \text{ s} = 1,006 \text{ h}$$

Příklad 1-12 Sledování kinetiky pomocí aditivní vlastnosti

Průběh reakce fenacetyl bromidu (F) s pyridinem (P) v kapalně fázi



je možno sledovat měřením odporu reagující směsi. Kinetika reakce je popsána rychlostní rovnicí druhého řádu,

$$-\frac{dc_P}{d\tau} = k_c \cdot c_P \cdot c_F$$

s rychlostní konstantou $k_c = 5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Při stejných počátečních koncentracích fenacetyl bromidu a pyridinu, $0,04 \text{ mol dm}^{-3}$, byl po 95 minutách reakce byl naměřen odpor 5900Ω , po dokončení reakce byl odpor 900Ω . Vypočítejte, jak dlouho trvalo, než odpor roztoku klesl na hodnotu 1500Ω .

Řešení:

Při stejných počátečních koncentracích P a F platí také pro okamžité koncentrace $c_P = c_F$ a diferenciální rychlostní rovnice má tvar

$$-\frac{dc_P}{d\tau} = k_c \cdot c_P^2 \quad [1]$$

Její integrací dostaneme

$$k_c \cdot \tau = \frac{1}{c_P} - \frac{1}{c_{P0}} \Rightarrow \frac{c_P}{c_{P0}} = \frac{1}{1 + c_{P0} \cdot k_c \cdot \tau} \quad [2]$$

Poměr počáteční a okamžité koncentrace pyridinu vyjádříme pomocí naměřených hodnot elektrického odporu reagující směsi, pro který platí

$$\frac{C}{R} = \kappa \quad [3]$$

kde C je konstanta vodivostní nádoby, R je naměřený odpor a κ je konduktivita (měrná vodivost) reagující směsi, která je aditivní vlastností

$$\kappa = \Sigma \kappa_i = \Sigma (\lambda_i \cdot c_i) \quad [4]$$

(λ_i je molární vodivost složky i). Koncentrace jednotlivých složek v čase τ vyjádříme z bilance

$$c_i = c_{i0} + \nu_i \cdot x \quad [5]$$

$$\kappa = \underbrace{\Sigma (\lambda_i \cdot c_{i0})}_{\kappa_0} + \Sigma (\lambda_i \cdot \nu_i \cdot x) = \kappa_0 + x \cdot \Sigma (\lambda_i \cdot \nu_i) \quad [6]$$

Po úplném dokončení reakce, kdy je

$$c_{P\infty} = 0 = c_{P0} - x_{\infty} \Rightarrow x_{\infty} = c_{P0}, \quad [7]$$

má konduktivita hodnotu κ_{∞} :

$$\kappa_{\infty} = \kappa_0 + c_{P0} \cdot \Sigma (\lambda_i \cdot \nu_i) \quad [8]$$

Rovnice [6] a [8] umožňují vyjádřit přeměnu x pomocí vodivosti:

$$\frac{x}{c_{P0}} = \frac{\kappa - \kappa_0}{\kappa_{\infty} - \kappa_0} = \frac{\frac{C}{R} - \frac{C}{R_0}}{\frac{C}{R_{\infty}} - \frac{C}{R_0}} = \frac{\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}}{\frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R_0}} = \frac{R_{\infty}}{R} \cdot \frac{R_0 - R}{R_0 - R_{\infty}} \quad [9]$$

$$a \quad \frac{c_P}{c_{P0}} = 1 - \frac{x}{c_{P0}} = 1 - \frac{R_{\infty}}{R} \cdot \frac{R_0 - R}{R_0 - R_{\infty}} = \frac{R_0 \cdot (R - R_{\infty})}{R \cdot (R_0 - R_{\infty})} \quad [10]$$

Neznámou hodnotu odporu počáteční směsi, R_0 , vypočítáme pomocí zadaných hodnot

$\tau_1 = 95 \text{ min}$, $R_1 = 5900 \text{ } \Omega$, $R_{\infty} = 900 \text{ } \Omega$,

$k_c = 5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $c_{P0} = 0,04 \text{ mol dm}^{-3} = 40 \text{ mol m}^{-3}$.

Z rovnice [2] nejprve vyjádříme

$$\frac{c_P}{c_{P0}} = \frac{1}{1 + c_{P0} \cdot k_c \cdot \tau_1} = \frac{1}{1 + 40 \cdot 5 \cdot 10^{-7} \cdot 95 \cdot 60} = \frac{1}{1,114}$$

a dosadíme do rovnice [10]

$$\frac{R_0 \cdot (R - R_{\infty})}{R \cdot (R_0 - R_{\infty})} = \frac{1}{1,114} \quad , \quad R_0 \cdot (5900 - 900) = \frac{5900}{1,114} \cdot (R_0 - 900) \Rightarrow R_0 = 16090,9 \text{ } \Omega$$

Z rovnic [2] a [10] vypočítáme čas $\tau_2 = ?$, v němž bude mít odpor směsi hodnotu $R_2 = 1500 \text{ } \Omega$

$$1 + c_{P0} \cdot k_c \cdot \tau_2 = \frac{R_2 \cdot (R_0 - R_{\infty})}{R_0 \cdot (R_2 - R_{\infty})} \quad [11]$$

$$\tau_2 = \frac{1}{40 \cdot 5 \cdot 10^{-7}} \cdot \left[\frac{1500 \cdot (16090,9 - 900)}{16090,9 \cdot (1500 - 900)} - 1 \right] = 68008,5 \text{ s} = 18,89 \text{ h}$$