

## 8. HOMOGENNÍ KATALÝZA

8.1 MECHANISMUS HOMOGENNĚ KATALYZOVANÝCH REAKCÍ .....	2
8.1.1 Komplex Arrheniova typu .....	2
8.1.2 Komplex van't Hoffova typu .....	3
8.2 REAKCE KATALYZOVANÉ KYSELINAMI .....	4
8.2.1 Obecná kyselá katalýza .....	4
8.2.2 Specifická kyselá katalýza .....	4
Příklad 8-1 Specifická kyselá katalýza .....	5
8.3 REAKCE KATALYZOVANÉ ZÁSADAMI .....	6
8.3.1 Obecná zásadická katalýza .....	6
8.3.2 Specifická zásadická katalýza .....	7
Příklad 8-2 Zásadická katalýza .....	7
8.4 ACIDOBÁZICKÁ KATALÝZA .....	9

### Seznam obrázků

Obr. 8-1 Komplex Arrheniova typu .....	2
Obr. 8-2 Komplex van't Hoffova typu .....	3

Při homogenní katalýze je katalyzátor ve stejné fázi jako ostatní látky účastníci se reakce (zpravidla kapalně nebo plynně). Homogenní katalýza byla použita již ve výrobě kyseliny sírové komorovým způsobem (1746), kde se urychlila oxidace  $\text{SO}_2$  na  $\text{SO}_3$  přítomností oxidů dusíku a jejich nestálými sloučeninami s oxidy síry. Podstata mechanismu odpovídajících reakcí byla vysvětlena až o sto let později.

Třebaže katalyzátor není ani výchozí látkou ani reakčním produktem, neznamená to, že by se nezúčastňoval chemické reakce v jejím průběhu. Naopak si v duchu teorie absolutních reakčních rychlostí představujeme, že katalyzátor vstupuje do chemické interakce v některém dílčím kroku a je v jiném dílčím kroku opět regenerován, takže jeho množství se během reakce nezmění. Působení katalyzátoru je tedy vysvětlováno reakčním mechanismem, ve kterém reakce probíhá po energeticky výhodnější cestě než při nekatalyzovaném průběhu reakce, a tato cesta je pak spojena s nižší výslednou aktivační Gibbsovou energií reakce.

## 8.1 MECHANISMUS HOMOGENNĚ KATALYZOVANÝCH REAKCÍ

Pro průběh katalyzovaných reakcí byl vypracován velký počet reakčních mechanismů, jejichž schémata odpovídala jednotlivým konkrétním případům. Hlavními rysy takových schémat jsou tvorba aktivovaného komplexu, který vzniká z katalyzátoru a alespoň jedné molekuly výchozích látek, a následné reakce, jichž se pak tento komplex zúčastňuje.

Například jednoduchá reakce



může probíhat za přítomnosti katalyzátoru K ve dvou krocích:



kde  $\text{AK}^\#$  je přechodný komplex. Pro rychlost vzniku produktu AB platí rychlostní rovnice ve tvaru

$$\frac{dc_{\text{AB}}}{d\tau} = k_3 \cdot c_{\text{AK}^\#} \cdot c_{\text{B}} \quad (8.4)$$

### 8.1.1 KOMPLEX ARRHENIOVA TYPU

Jsou-li rychlosti přímé a zpětné reakce v prvním kroku mnohem vyšší než rychlost druhého kroku,  $k_1, k_2 \gg k_3$ , je možno použít principu předřazené rovnováhy:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{\text{AK}^\#}}{c_{\text{A}} \cdot c_{\text{K}}} \Rightarrow c_{\text{AK}^\#} = K \cdot c_{\text{A}} \cdot c_{\text{K}} \quad (8.5)$$

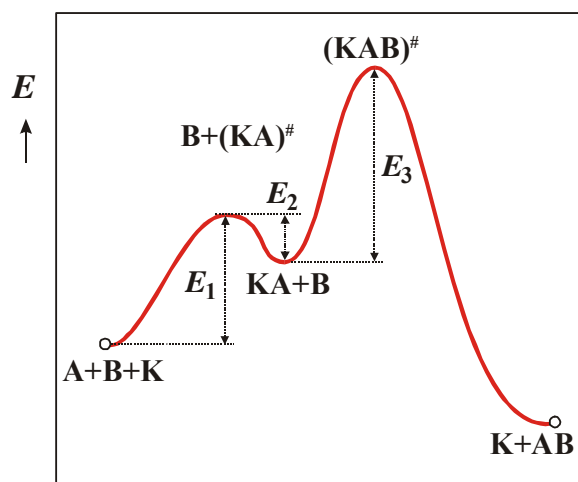
a

$$\frac{dc_{\text{AB}}}{d\tau} = k_3 \cdot K \cdot c_{\text{A}} \cdot c_{\text{K}} \cdot c_{\text{B}} = k' \cdot c_{\text{A}} \cdot c_{\text{B}} \quad (8.6)$$

Reakce je tedy formálně druhého řádu s rychlostní konstantou

$$k' = k_3 \cdot K \cdot c_{\text{K}}, \quad (8.7)$$

úměrnou koncentraci katalyzátoru. Přechodný komplex je zde relativně stabilní a bývá označován jako komplex *Arrheniova typu*.



→ reakční koordináta

Obr. 8-1 Komplex Arrheniova typu

### 8.1.2 KOMPLEX VAN'T HOFFOVA TYPU

Jsou-li první krok mnohem pomalejší než druhý,  $k_1, k_2 \ll k_3$ , meziproduct  $AK^\#$  se nehromadí, ale okamžitě reaguje. Jeho koncentrace bude po celou dobu malá a prakticky konstantní - je možno použít aproximace ustáleného stavu:

$$\frac{dc_{AK^\#}}{d\tau} = k_1 \cdot c_A \cdot c_K - k_2 \cdot c_{AK^\#} - k_3 \cdot c_{AK^\#} \cdot c_B = 0 \quad (8.8)$$

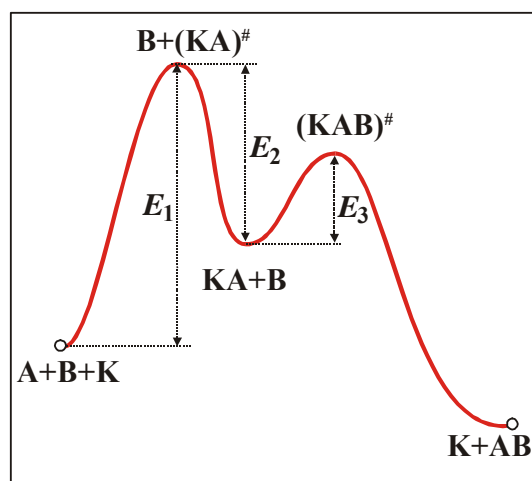
$$c_{AK^\#} = \frac{k_1 \cdot c_A \cdot c_K}{k_2 + k_3 \cdot c_B} \quad (8.9)$$

$$\frac{dc_{AB}}{d\tau} = k_3 \cdot \frac{k_1 \cdot c_A \cdot c_K}{k_2 + k_3 \cdot c_B} \cdot c_B \quad (8.10)$$

Protože se předpokládalo  $k_1, k_2 \ll k_3$ , je možno  $k_2$  ve jmenovateli zanedbat:

$$\frac{dc_{AB}}{d\tau} = \frac{k_3 \cdot k_1 \cdot c_A \cdot c_K}{k_3 \cdot c_B} \cdot c_B = k_1 \cdot c_A \cdot c_K = k'' \cdot c_A \quad (8.11)$$

kde  $k'' = k_1 \cdot c_K$ . Reakce je formálně prvního řádu; nestálý meziproduct je označován jako komplex *van't Hoffova typu*.



Obr. 8-2 Komplex van't Hoffova typu

→ reakční koordináta

Existují tedy dvě krajní možnosti, dané vzájemným poměrem rychlostí dílčích kroků, které rozhodují také o stabilitě přechodného komplexu. V obou případech vystupuje ve výsledných rovnicích rychlostní konstanty řídicího děje. Oba krajní případy se značně liší svou výslednou kinetikou (podle experimentálně stanoveného řádu reakce možno zjistit o jaký typ komplexu jde). Markantní rozdíly mezi oběma typy se projeví i v aktivačních energiích. U *Arrheniova komplexu* pro celkovou aktivační energii plyne

$$E = E_3 + E_1 - E_2, \quad (8.12)$$

u *van't Hoffova typu* je

$$E = E_1 \quad (8.13)$$

V prvním případě rozhoduje o rychlosti celého procesu překonání energetické bariéry  $E_3$ , zatímco ve druhém případě je řídicím krokem přechod přes bariéru  $E_1$ .

Rychlost katalyzovaných reakcí bývá velmi často úměrná koncentraci katalyzátoru a často bývá v reakční směsi přítomno několik katalyzátorů, z nichž každý ovlivňuje v jisté míře reakční rychlost. Výsledná rychlost úhrnného děje je pak dána součtem rychlostí všech katalyzovaných reakcí a reakce nekatalyzované. Pro případ, že všechny reakce jsou stejného řádu, je možno pro rychlostní konstantu výsledného děje napsat

$$k = k_0 + \sum k_i c_i \quad (8.14)$$

kde  $k_0$  je rychlostní konstanta nekatalyzovaného děje,  $c_i$  koncentrace jednotlivých katalyzátorů a parametry  $k_i$ , nazývané katalytické konstanty, charakterizují účinnost jednotlivých katalyzátorů.

Homogenně katalyzovaných reakcí existuje velká řada a nejrozšířenějším typem jsou reakce katalyzované kyselinami a zásadami.

## 8.2 REAKCE KATALYZOVANÉ KYSELINAMI

např. typu  $A + B = R$ , je možno popsat tímto schematem



Rychlost tvorby produktu je dána vztahem

$$\frac{dc_R}{d\tau} = k_2 \cdot c_{AH^+} \cdot c_B \quad (8-18)$$

### 8.2.1 OBECNÁ KYSELÁ KATALÝZA

(a) Je-li řídicím dějem protonizace látky A, tj. rychlost rozkladu meziproductu  $AH^+$  je mnohem větší než rychlost prvního kroku, je možno koncentraci tohoto nestabilního útvaru vyjádřit pomocí aproximace stacionárním stavem:

$$\frac{dc_{AH^+}}{d\tau} = 0 = k_{1+} \cdot c_{HK} \cdot c_A - k_{1-} \cdot c_{AH^+} \cdot c_{K^-} - k_2 \cdot c_{AH^+} \cdot c_B \quad (8-19)$$

$$c_{AH^+} = \frac{k_{1+} \cdot c_{HK} \cdot c_A}{k_{1-} \cdot c_{K^-} + k_2 \cdot c_B} \quad (8-20)$$

Protože  $k_{1-} \cdot c_{K^-} \ll k_2 \cdot c_B$ , je možno psát

$$\frac{dc_R}{d\tau} = k_2 \cdot \frac{k_{1+} \cdot c_{HK} \cdot c_A}{k_{1-} \cdot c_{K^-} + k_2 \cdot c_B} \cdot c_B = k_{1+} \cdot c_{HK} \cdot c_A = k \cdot c_A \quad (8-21)$$

a protože  $c_{HK}$  je konstantní,  $k = k_{1+} \cdot c_{HK}$  (8-22)

kde  $k$  je výsledná rychlostní konstanta. Je patrné, že reakce probíhá kinetikou prvního řádu. Tento typ reakcí je označován jako **obecná kyselá katalýza**.

### 8.2.2 SPECIFICKÁ KYSELÁ KATALÝZA

Řídicím dějem je druhý krok. koncentrace meziproductu  $AH^+$  je při dané koncentraci  $A^-$  určena rovnovážnou konstantou reakce



$$K_{AH^+} = \frac{c_{H^+} \cdot c_A}{c_{AH^+}} \Rightarrow c_{AH^+} = \frac{c_{H^+} \cdot c_A}{K_{AH^+}} \quad (8-24)$$

Pro rychlost tvorby produktu R platí

$$\frac{dc_R}{d\tau} = \frac{k_2}{K_{AH^+}} \cdot c_{H^+} \cdot c_A \cdot c_B = k_{H^+} \cdot c_{H^+} \cdot c_A \cdot c_B = k \cdot c_A \cdot c_B \quad (8-25)$$

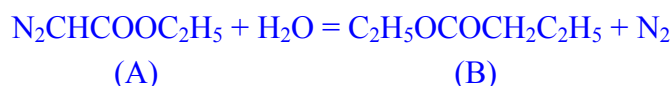
kde

$$k_{H^+} = \frac{k_2}{K_{AH^+}} \quad \text{a} \quad k = k_{H^+} \cdot c_{H^+} \quad (8-26)$$

Úhrnná rychlostní konstanta  $k$  je funkcí koncentrace vodíkových iontů a uvažovaná reakce probíhá kinetikou druhého řádu. V tomto případě se zdá, že reakce není katalyzována kyselinou, ale vodíkovými ionty. Mluvíme o **specifické kyselá katalýze**.

### Příklad 8-1 Specifická kyselá katalýza

Rozklad diazooctanu ethylnatého ve vodném roztoku



je případ specifické kyselé katalýzy. Rychlost reakce je popsána rovnicí

$$r = -\frac{dc_A}{d\tau} = k \cdot c_{\text{H}^+} \cdot c_A$$

Měřením počáteční reakční rychlosti byla v roztoku diazooctanu o koncentraci  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  za přítomnosti  $0,0015 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl při teplotě  $25^\circ\text{C}$  stanovena hodnota

$$r_0 = 2,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

- (a) Vypočítejte rychlostní konstantu  $k$  při těchto podmínkách.
- (b) Vypočítejte počáteční reakční rychlost v roztoku, který v  $5 \text{ dm}^3$  obsahuje  $0,25$  molu diazooctanu a  $0,0075$  molu benzoové kyseliny. Disociační konstanta benzoové kyseliny (standardní stav složka v ideálním roztoku o koncentraci  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) při  $25^\circ\text{C}$  je  $6,12 \cdot 10^{-6}$ .
- (c) Vypočítejte dobu, za kterou při podmínkách uvedených v bodě (b) zreaguje  $40 \%$  původně přítomného diazooctanu.

#### Řešení:

(a)  $r_0 = 2,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$

$$r_0 = k \cdot (c_{\text{H}^+})_0 \cdot (c_A)_0$$

kde

$$(c_A)_0 = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$$

a vzhledem k tomu, že HCl je silná kyselina

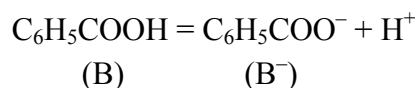
$$(c_{\text{H}^+})_0 = (c_{\text{HCl}})_0 = 0,0015 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$k = \frac{r_0}{(c_{\text{H}^+})_0 \cdot (c_A)_0} = \frac{0,00285}{0,0015 \cdot 0,05} = 38 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

(b)  $(c_A)_0 = \frac{0,25}{5} = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$

$$(c_B)_0 = \frac{0,0075}{5} = 0,0015 \text{ mol dm}^{-3} \quad (\text{B} = \text{benzoová kyselina})$$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  je slabá kyselina a disociuje podle rovnice:



$$K_B = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{B}^-}}{c_B} \cdot \frac{1}{c^{\text{st}}}$$

Bilance:  $c_B = (c_B)_0 - (c_B)_0 \cdot \alpha$

$$c_{\text{B}^-} = c_{\text{H}^+} = (c_B)_0 \cdot \alpha$$

$$K_B = \frac{(c_B)_0 \cdot \alpha \cdot (c_B)_0 \cdot \alpha}{(c_B)_0 \cdot (1 - \alpha)} \cdot \frac{1}{c^{\text{st}}} = (c_B)_0 \cdot \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)}, \quad (c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3})$$

$$6,12 \cdot 10^{-4} = 0,0015 \cdot \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

$$\alpha^2 + 0,408 \cdot \alpha - 0,408 = 0$$

$$\alpha = 0,4665$$

$$c_{\text{H}^+} = (c_{\text{B}})_0 \cdot \alpha = 0,0015 \cdot 0,4665 = 6,998 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$r_0 = 38 \cdot 0,05 \cdot 6,998 \cdot 10^{-4} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$(c) \quad r = -\frac{dc_{\text{A}}}{d\tau} = k \cdot c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{A}}$$

$$\text{Bilance: } c_{\text{A}} = (c_{\text{A}})_0 - (c_{\text{A}})_0 \cdot \alpha \quad , \quad dc_{\text{A}} = -(c_{\text{A}})_0 \cdot d\alpha$$

$$c_{\text{H}^+} = 6,998 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k \cdot c_{\text{H}^+} \cdot (c_{\text{A}})_0 (1 - \alpha)$$

$$\ln(1 - \alpha) = k \cdot c_{\text{H}^+} \cdot \tau$$

pro  $\alpha = 0,4$

$$\tau = \frac{\ln(1 - \alpha)}{k \cdot c_{\text{H}^+}} = \frac{\ln(1 - 0,4)}{38 \cdot 6,998 \cdot 10^{-4}} = 19,2 \text{ min}$$

### 8.3 REAKCE KATALYZOVANÉ ZÁSADAMI

Katalýzu reakce typu  $\text{AH} + \text{B} = \text{R}$  báží  $\text{K}^-$  ve vodném roztoku je možno popsat schématem



Rychlost tvorby produktu je zde dána vztahem

$$\frac{dc_{\text{R}}}{d\tau} = k_2 \cdot c_{\text{A}^-} \cdot c_{\text{B}} \quad (8-30)$$

#### 8.3.1 OBECNÁ BÁZICKÁ KATALÝZA

První krok je pomalý, je řídicím dějem. Koncentraci meziproductu  $\text{A}^-$  je možno vyjádřit z podmínky stacionárního stavu

$$c_{\text{A}^-} = \frac{k_{1+} \cdot c_{\text{AH}} \cdot c_{\text{K}^-}}{k_{1-} \cdot c_{\text{HK}} + k_2 \cdot c_{\text{B}}} \quad (8-31)$$

a pak

$$\frac{dc_{\text{R}}}{d\tau} = k_2 \cdot \frac{k_{1+} \cdot c_{\text{AH}} \cdot c_{\text{K}^-}}{k_{1-} \cdot c_{\text{HK}} + k_2 \cdot c_{\text{B}}} \cdot c_{\text{B}} = k_{1+} \cdot c_{\text{AH}} \cdot c_{\text{K}^-} = k \cdot c_{\text{AH}} \quad (8-32)$$

kde  $k_{1-} \cdot c_{\text{HK}} \ll k_2 \cdot c_{\text{B}}$  (reakce (8-27) je řídicí děj) a

$$k = k_{1+} \cdot c_{\text{K}^-} \quad (8-33)$$

je úhrnná rychlostní konstanta, úměrná koncentraci katalyzátoru  $\text{K}^-$ .

### 8.3.2 SPECIFICKÁ BÁZICKÁ KATALÝZA

Druhý krok je pomalý, je řídicím dějem. Koncentraci  $A^-$  vyjádřenou z rovnovážné konstanty hydrolytické reakce



$$K_{A^-} = \frac{c_{AH} \cdot c_{OH^-}}{c_{A^-}} \Rightarrow c_{A^-} = \frac{c_{AH} \cdot c_{OH^-}}{K_{A^-}} \quad (8-35)$$

dosadíme do vztahu pro rychlost tvorby produktu

$$\frac{dc_R}{d\tau} = k_2 \cdot \frac{c_{AH} \cdot c_{OH^-}}{K_{A^-}} \cdot c_B = k_{OH^-} \cdot c_{OH^-} \cdot c_{AH} \cdot c_B = k \cdot c_{AH} \cdot c_B \quad (8-36)$$

kde 
$$k_{OH^-} = \frac{k_2}{K_{A^-}} \quad \text{a} \quad k = k_{OH^-} \cdot c_{OH^-} \quad (8-37)$$

Obecnou a specifickou kyselou a zásadovou katalýzu lze rozlišit stanovením rychlostních konstant v roztocích pufrů různých koncentrací a různých hodnot pH. Zatímco rychlostní konstanty specificky katalyzovaných reakcí nezávisí na koncentraci pufru, tj. na koncentraci kyseliny nebo zásady, je u obecné katalýzy pozorována přímá úměrnost. V obou případech jsou rychlostní konstanty závislé na pH.

#### Příklad 8-2 Bázická katalýza

Reakce  $AH + B = C$  je katalyzována zásadou  $Z^-$ . Rychlostní rovnice má tvar

$$\frac{dc_C}{d\tau} = k \cdot c_{AH} \cdot c_B$$

Při teplotě  $37^\circ\text{C}$  a počátečních koncentracích  $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$  AH a  $0,035 \text{ mol dm}^{-3}$  B byla zjištěna hodnota počáteční reakční rychlosti  $r_0 = 4,641 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Roztok v tomto případě obsahoval  $0,015 \text{ mol } Z^-$  v  $1 \text{ dm}^3$ . Při počátečních koncentracích  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  AH a  $0,015 \text{ mol dm}^{-3}$  B měla v  $0,02$  molárním roztoku  $Z^-$  počáteční rychlost hodnotu  $6,645 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

- Jde o obecnou nebo specifickou katalýzu?
- Vypočítejte poločas reakce v  $0,04$  molárním roztoku  $Z^-$  při stejných počátečních koncentracích AH a B,  $20 \text{ mmol dm}^{-3}$ .
- Za jak dlouho bude za podmínek uvedených v bodu (b) reakce dokončena z 90 %?

#### Řešení:

- Rychlost reakce je úměrná součinu koncentrací výchozích látek – **specifická bázická katalýza**. Tvar rychlostní rovnice odpovídá rov. (8.36).
- Kinetiku uvažované reakce je možno popsat integrální rovnicí druhého řádu, která má pro stejné počáteční koncentrace výchozích složek,  $(c_{AH})_0 = (c_B)_0 = c_0$ , tvar

$$\frac{1}{c_0(1-\alpha)} - \frac{1}{c_0} = k \cdot \tau$$

jejíž rychlostní konstanta  $k$  je funkcí koncentrace katalyzující zásady:

$$k = k_{Z^-} \cdot c_{Z^-}$$

Nejprve je tedy třeba vypočítat rychlostní konstantu  $k_{Z^-}$ . Z hodnot počáteční rychlosti, naměřených při různých počátečních koncentracích výchozích složek a různých koncentracích zásady dostaneme střední hodnotu konstanty  $k_{Z^-}$ :

Pro počáteční rychlost platí

$$r_0 = k \cdot (c_{AH})_0 \cdot (c_S)_0$$

1. Při  $(c_{AH})_0 = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $(c_B)_0 = 0,035 \text{ mol dm}^{-3}$  a koncentraci zásady  $c_{Z^-} = 0,015 \text{ mol dm}^{-3}$  je  $r_0 = 4,641 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,

$$k = \frac{r_0}{(c_{AH})_0 \cdot (c_S)_0} = \frac{4,641 \cdot 10^{-5}}{0,02 \cdot 0,035} = 0,0663 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{Z^-} = \frac{k}{c_{Z^-}} = \frac{0,0663}{0,015} = 4,42 \text{ s}^{-1}$$

2. Při  $(c_{AH})_0 = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $(c_B)_0 = 0,015 \text{ mol dm}^{-3}$  a koncentraci zásady  $c_{Z^-} = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$  je  $r_0 = 6,645 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,

$$k = \frac{r_0}{(c_{AH})_0 \cdot (c_S)_0} = \frac{6,645 \cdot 10^{-4}}{0,5 \cdot 0,015} = 0,0886 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{Z^-} = \frac{k}{c_{Z^-}} = \frac{0,0886}{0,02} = 4,43 \text{ s}^{-1}$$

Střední hodnota je  $k_{Z^-} = 4,415 \text{ s}^{-1}$

Při  $c_{Z^-} = 0,04 \text{ mol dm}^{-3}$  pro rychlostní konstantu  $k$  platí

$$k = k_{Z^-} \cdot c_{Z^-} = 4,415 \cdot 0,04 = 0,1766 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

a pro poločas, kdy  $\alpha = 0,95$  dostaneme

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_0} = \frac{1}{0,48 \cdot 0,0138} = 151 \text{ s}$$

(b) Při  $c_{B^-} = 200 \text{ mmol v } 5 \text{ dm}^{-3} = \frac{200 \cdot 10^{-3}}{5} = 0,04 \text{ mol dm}^{-3}$ ,

$$k = k_{B^-} \cdot c_{B^-} = 12 \cdot 0,04 = 0,48 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Při stejných počátečních koncentracích  $c_0 = (c_{AH})_0 = (c_S)_0 = 13,8 \text{ mmol dm}^{-3} = 0,0138 \text{ mol dm}^{-3}$  pro reakci druhého řádu platí

$$\frac{1}{c_0(1-\alpha)} - \frac{1}{c_0} = k \cdot \tau$$

(i) Poločas,  $\alpha = 0,5$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_0} = \frac{1}{0,48 \cdot 0,0138} = 151 \text{ s}$$

(ii) Stupeň přeměny  $\alpha = 0,95$

$$\tau = \frac{1}{c_0 \cdot k} \cdot \frac{\alpha}{(1-\alpha)} = \frac{1}{0,0138 \cdot 0,48} \cdot \frac{0,95}{(1-0,95)} = 2868,3575 \text{ s} = 47,8 \text{ min}$$



## 8.4 ACIDOBÁZICKÁ KATALÝZA

Některé reakce jsou katalyzovány jak vodíkovými, tak hydroxylovými ionty a v těchto případech hovoříme o **acidobázické katalýze**. Jestliže reakce může probíhat i v nepřítomnosti katalyzátoru, je možno vyjádřit reakční rychlost součtem rychlostí všech tří dílčích dějů a pro celkovou konstantu platí

$$k = k_0 + k_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{H}^+} + k_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{OH}^-} = k_0 + k_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{H}^+} + k_{\text{OH}^-} \cdot \frac{K_v}{c_{\text{H}^+}} \quad (8-38)$$

kde  $K_v = c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}$  je iontový součin vody.

Obecnější definice kyselin a zásad vede k závěru, že nejen ionty  $\text{H}^+$  a  $\text{OH}^-$ , ale také nedisociované kyseliny a zásady mohou být účinnými katalyzátory. Podstatným rysem katalýzy kyselinou je totiž přenos protonu z kyseliny na substrát (tj. látku, jejíž reakce je katalyzována), kdežto u katalýzy zásadou jde o přenos protonu na tuto zásadu. To znamená, že substrát působí při kyselé katalýze jako zásada, kdežto při zásadité katalýze jako kyselina. Jelikož rozpouštědlo jako voda může působit buď jako kyselina, nebo jako zásada, může být samo též často katalyzátorem. Proto také reakce, které se dříve považovaly za nekatalyzované, jsou ve skutečnosti reakcemi katalyzovanými rozpouštědlem vystupujícím v roli kyseliny nebo zásady. Jestliže např. probíhá obecně katalyzovaná reakce ve vodném roztoku kyseliny HA, dostaneme pro rychlostní konstantu vztah

$$k = k_0 + k_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{H}^+} + k_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{OH}^-} + k_{\text{HA}} \cdot c_{\text{HA}} + k_{\text{A}^-} \cdot c_{\text{A}^-} \quad (8-39)$$

kde  $k_{\text{HA}}$  a  $k_{\text{A}^-}$  jsou katalytické konstanty nedisociované kyseliny HA (i.e. donor protonu) a aniontu  $\text{A}^-$ , který je zásadou, neboť může přijímat proton (akceptor protonu).