

Chemická kinetika

1/22
AB17

- rychlost reakcí a závislost na podmínkách
- výpočet složení v závislosti na čase
- reakční mechanismy



credit: people.bath.ac.uk/ch3mw/photo3.gif

Chemická kinetika – názvosloví

show -show/ardioxin -524 -x-2 -l%-q0 2/22
AB17

Klasifikace reakcí podle

- počtu fází: homogenní
heterogenní
enzymatické
- provedení: vsádkový (jednorázový)
nástříkový (otevřený)
kontinuální (průtokový)
- podmínek: izotermický – adiabatický
izobarický – izochorický
- rovnice: jednoduché (izolované) – 1 rovnice
složitě (simultánní)

Způsob aktivity:

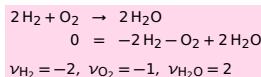
- katalyzátor (zvyšuje rychlost přímé i zpětné reakce, nemění rovnovážnou konstantu)
- tepelná, jiná reakce, mikrovlny
- světlo (VIS, UV, X), ultrazvuk, ...

Reakční rychlost

3/22
AB17

Obecný zápis reakce:

$$0 = \sum_{i=1}^k \nu_i A_i$$



reaktanty: $\nu_i < 0$, produkty: $\nu_i > 0$

Rychlost reakce (reaction rate), ξ = rozsah reakce (extent of reaction), $[\xi]$ = mol:

$$J = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$$

Obvykle vztažena na objem \Rightarrow koncentrace
 $c_i = [A_i] = n_i/V$, rozměr: $\text{mol dm}^{-3} = \text{mol/L} = \text{M}$

Příklad. Peroxid vodíku se katalyticky rozkládá za určitých podmínek rychlostí $d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = -0.02 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Určete rychlost reakce

$$r = \frac{J}{V} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$$

r závisí na zápisu reakce:

$$r(2\text{A} \rightarrow \text{A}_2) = \frac{1}{2} r(\text{A} \rightarrow \frac{1}{2} \text{A}_2)$$

$$2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$$

$$r = \frac{1}{-2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = 0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Kinetická (rychlostní) rovnice

4/22
AB17

Jednoduchá reakce je dána jednou reakcí a jednou kinetickou rovnicí (která nemusí odpovídat molekularitě)

Obecně:

$$r = f(c_A, c_B, \dots, T) \quad \text{příklad: } r = \frac{k_1 c_A}{k_{-1} + k_2 c_B}$$

Často vyhovuje:

$$r = k(T) c_A^\alpha c_B^\beta \dots \quad \text{příklad: } r = k \text{CH}_2 \sqrt{c_{\text{Cl}_2}} \quad (n = 3/2)$$

- $k(T)$ = rychlostní konstanta
- α, β = dílčí řády (celá čísla pro elementární reakce)
- $n = \alpha + \beta + \dots$ = (celkový) řád reakce

Rozměr(k) = $(\text{mol dm}^{-3})^{1-n} \text{s}^{-1} = \text{M}^{1-n} \text{s}^{-1}$

$$r = k c^n$$

$$\text{M s}^{-1} = \text{M}^{1-n} \text{s}^{-1} \cdot \text{M}^n$$

Rozměr(k) reakce 1. řádu: s^{-1}

Pozor, občas se používají bezrozměrné $c_i^{\text{rel}} = c_i/c^{\text{st}}$, pak rozměr(k) = s^{-1}

Formální kinetika homogenních reakcí: bilance

5/22
AB17

$$0 \rightarrow \sum_i \nu_i A_i$$

Konstantní objem: bilance v koncentracích ($x = x(t) = E/V$):

$$c_i = c_{i,0} + \nu_i x$$

Stupeň přeměny, (stupeň) konverze (k = klíčová složka $\Rightarrow \nu_k < 0$):

$$\alpha = \frac{c_{k,0} - c_k}{c_{k,0}} = \frac{|\nu_k| x}{c_{k,0}}$$

Interval $x \in [0, x_{\text{max}}] \rightarrow \alpha \in [0, 1]$

Směs ideálních plynů za $V = \text{konst}$, $T = \text{konst}$: $p_i = c_i RT \Rightarrow$ bilanci lze dělat v parciálních tlacích

Z rovnice (či podobné)

$$\frac{dc_A}{dt} = -k c_A^n$$

po dosažení $c_A = p_A/RT$ dostaneme

$$\frac{d(p_A/RT)}{dt} = -k \left(\frac{p_A}{RT}\right)^n \quad \text{neboli} \quad \frac{dp_A}{dt} = -k_p p_A^n, \quad \text{kde } k_p = \frac{k}{(RT)^{n-1}} \text{ je „tlaková“ kinetická konstanta}$$

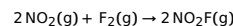
Předpokládáme $x(0) = 0$, tedy aspoň jeden produkt má pro $t = 0$ nulovou koncentraci.

Klíčová složka je ta, která první vymizí, rozsah reakce pak označí x_{max}

Příklad

6/22
AB17

Nitryl fluorid vzniká v plynné fázi reakcí



Reakce je prvního řádu vzhledem k NO_2 i F_2 . Napište kinetickou rovnici, probíhá-li reakce za konstantního objemu a znáte-li obě počáteční koncentrace, $[\text{NO}_2]_0$ a $[\text{F}_2]_0$, a rychlostní konstantu, k .

i	$c_i(0)$	$c_i(t)$
NO_2	$[\text{NO}_2]_0$	$[\text{NO}_2]_0 - 2x$
F_2	$[\text{F}_2]_0$	$[\text{F}_2]_0 - x$
NO_2F	0	$2x$

Kinetická rovnice:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d[\text{F}_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2\text{F}]}{dt} = k[\text{NO}_2][\text{F}_2] = k([\text{NO}_2]_0 - 2x)([\text{F}_2]_0 - x)$$

= obyčejná diferenciální rovnice 1. řádu s počáteční podmínkou $x = 0$ pro $t = 0$

- Jindy může být vhodné místo $x(t)$ integrovat rovnici pro $c_i(t)$

Reakce 1. řádu

plot/kinnd.sh 7/22
AB17

$$r = k c_A$$

„daný jev závisí na vnitřních parametrech objektu“

- rozklady, izomerizace
- radioaktivní rozpad
- farmakokinetika
- rozpad korelací, pravděpodobnost, ...

Reakce pseudoprvního řádu: látky kromě jedné jsou v přebytku, ta reaguje kinetikou 1. řádu

pro mě: $a=k$ $b=n$ $c=c_0$



$$\frac{dc_A}{dt} = -k c_A$$

$$\frac{dc_A}{c_A} = -k dt$$

$$\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc'_A}{c'_A} = - \int_0^t k dt'$$

$$\ln \left[\frac{c_A}{c_{A0}} \right] = -k [t']_0^t$$

$$\ln \frac{c_A}{c_{A0}} = -kt$$

$$c_A(t) = c_{A0} e^{-kt}$$

Poločas a střední doba života

8/22
AB17

Používané nejčastěji u (soustav) reakcí prvního řádu, kde $c_A(\infty) = 0$. Pokud by tomu tak nebylo, pracujeme s rozdílem $c_A(t) - c_A(\infty)$.

Poločas reakce: c_A (zvolené látky) klesne na polovinu (half-time, half-time)

$$c_A(t_{1/2}) = \frac{c_A(0)}{2} = \frac{c_{A0}}{2}$$

Střední doba života: (mean lifetime, lifetime), pro reakci $\text{A} \rightarrow \text{P}$, $c_A(\infty) = 0$:

$$\tau = \frac{\int_0^\infty t r(t) dt}{\int_0^\infty r(t) dt} = \frac{\int_0^\infty c_A(t) dt}{c_{A0}}$$

Spodní integrál přímo z $r(t) = -dc_A/dt$, horní integrál per partes

Pro reakci 1. řádu $\text{A} \rightarrow \text{P}$:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k c_A \Rightarrow \frac{dc_A}{c_A} = -k dt$$

$$\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc'_A}{c'_A} = - \int_0^t k dt'$$

$$\ln \left[\frac{c_A}{c_{A0}} \right] = -k [t']_0^t$$

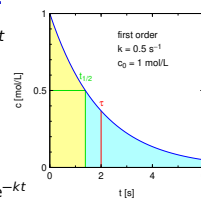
$$\ln \frac{c_A}{c_{A0}} = -kt \Rightarrow c_A = c_{A0} e^{-kt}$$

Poločas:

$$\ln \frac{c_{A0}/2}{c_{A0}} = -k t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Střední doba života:

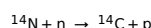
$$\tau = \frac{1}{c_{A0}} \int_0^\infty c_{A0} e^{-kt} dt = \frac{1}{k}$$



Ukázka: radiouhlíková (radiokarbonová) metoda

9/22
AB17

^{14}C vzniká reakcí



kde neutrony vznikají z dopadajícího záření (kosmické, p ze slunce). Koncentrace ^{14}C je přibližně konstantní, ale: fosilní paliva, atomové výbuchy, Černobyl/Černobyl (Chernobyl)

Analýza:

- $\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{Li}} \text{Li}_2\text{C}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$, Liquid Scintillation Counting
- Accelerator Mass Spectrometry (AMS)

Zpřesnění:

- Kalibrace pomocí letokruhů stromů
- Korekce na izotopové složení: ^{14}C ; ^{13}C ; ^{12}C , C_3 vs. C_4 rostliny

Příklad. Aktivita vzorku benzenu s ^{14}C (metoda LSC) získaného z lebky je 0.30 Bq, aktivita vzorku získaného stejným způsobem ze starého pařezu (strom zasažen r. 1800) je 1.20 Bq. Jak stará je lebka? $t_{1/2}(^{14}\text{C}) = 5730 \text{ a}$.

1 a (annus) = 1 rok. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a IUGS (International Union of Geological Sciences) doporučují:

$$1 \text{ a} = 31556925.445 \text{ s (tropický rok 2000)}$$

$$r(t_1)/r(t_2) = c(t_1)/c(t_2)$$

$$c(t)/c_0 = 0.30/1.20 = 0.25 = e^{-kt}$$

$$k = \ln 2/t_{1/2} = \ln 2/5730 \text{ a} = 0.000121 \text{ a}^{-1}$$

$$t = -\ln(c(t)/c_0)/k = 11460 \text{ a} \quad (2 \text{ poločasy})$$

Celkem: $11460 + 2021 - 1800 = 11681 \approx 12$ tisíc let

Reakce n-tého řádu

plot/kinnd.sh 10/22 AB17

Reaction scheme A -> P, differential equation dCA/dt = -k*CA^n, graph of CA vs t for n=0,1,2, integral derivation of CA(t) = [CA0^(1-n) - (n-1)kt]^(1/(1-n))

Integrujeme II

15/22 AB17

Integration of rate equation for n-th order reaction, comparison of integrated forms for n=1 and n≠1, calculation of time t from concentration data

Reakce 0. řádu

plot/kinnd.sh 11/22 AB17

Reaction scheme A -> P, differential equation dCA/dt = -k, graph of CA vs t for n=0,1,2, calculation of half-life t1/2 = CA0/k

Kinetická měření

16/22 AB17

Types of kinetic data: integral, differential, methods of measurement (mechanical, optical, electrical, chromatographic)

Reakce A -> P n-tého řádu

plot/kinnd.sh 12/22 AB17

Kinetic equation dCA/dt = -k*CA^n, table of n, CA(t), half-life, and rate constants

Určování řádu a rychlostní konstanty

plot/kinfit.sh 17/22 AB17

Methods for determining reaction order: least squares method, method of initial rates, example of data fitting

Reakce A + B -> P (prvního řádu k A i B)

plot/kin2.sh 13/22 AB17

Reaction scheme A + B -> P, differential equation dx/dt = k*x*(CA0-x)*(CB0-x), graph of concentration vs time

Nemáme-li počítač se softwarem, použijeme metody z 20. stol.

18/22 AB17

Classical methods for kinetic analysis: integral method, differential method, Ostwald method, graphical methods

Integrujeme I

cd../mapple; xmaple ABtoPmww + 14/22 AB17

Integration of rate equation for consecutive reactions A -> B -> C, separation of variables and integration

Následné reakce 1. řádu

plot/naslr.sh 19/22 AB17

Reaction scheme A -> B -> C, kinetic equations, calculation of maximum concentration and half-life

Boční (paralelní) reakce

plot/bocni.sh 20/22
AB17

Příklad. Rozvětvená reakce, obě reakce prvního řádu



Kinetické rovnice:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1c_A - k_2c_A$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1c_A$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2c_A$$

Řešení pro $c_A(0) = c_{A0}$, $c_B(0) = 0$, $c_C(0) = 0$:

$$c_A = c_{A0} \exp[-(k_1 + k_2)t]$$

$$c_B = c_{A0} \frac{k_1}{k_1 + k_2} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]\}$$

$$c_C = c_{A0} \frac{k_2}{k_1 + k_2} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]\}$$

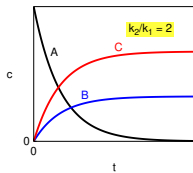
Varianta:
konkurenční reakce
 $A + B \rightarrow$ produkty
 $A + C \rightarrow$ produkty



Rudolf Wegscheider
credit: Wikipedia

Jsou-li obě rovnice stejného řádu, platí Wegscheiderův princip

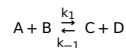
$$\frac{c_C}{c_B} = \frac{k_2}{k_1}$$



Zákon působení aktivních hmot (Guldberg-Waage)

22/22
AB17

Nechť obě reakce v



jsou elementární (resp. 1. řádu vzhledem ke každé složce)

Kinetická rovnice:

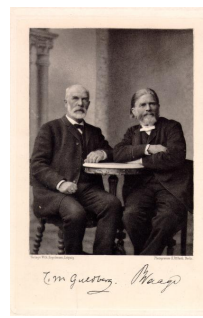
$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1c_Ac_B + k_{-1}c_Cc_D$$

Rovnováha:

$$\frac{dc_A}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{c_Cc_D}{c_Ac_B} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K$$

kde K je rovnovážná konstanta

Pro $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C$ se správným rozměrem: $\frac{c_Cc_D^{st}}{c_Ac_B} = \frac{k_1c_D^{st}}{k_{-1}} = K$



credit: Wikipedia

Vratné (protisměrné) reakce

plot/vratne.sh 21/22
AB17

Příklad. Obě reakce prvního řádu:



Kinetická rovnice:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1c_A + k_{-1}c_B$$

Bilance pro $c_A(0) = c_{A0}$, $c_B(0) = 0$:

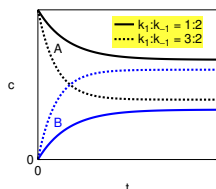
$$c_A + c_B = c_{A0}$$

Řešení (vhodná je substituce $c_A = c_{A,rovn} + x$, kde $c_{A,rovn}$ získáme z rovnováhy)

$$c_A = \frac{c_{A0}}{k_1 + k_{-1}} [k_1 e^{-(k_1 + k_{-1})t} + k_{-1}]$$

Rovnováha:

$$c_{A,rovn} = \lim_{t \rightarrow \infty} c_A = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} c_{A0} \Rightarrow \text{rovnovážná konstanta: } \frac{c_B(\infty)}{c_A(\infty)} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K$$



pro racemizaci
(1 opticky aktivní
uhlík): $K = 1$