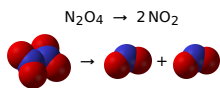


Elementární reakce

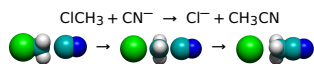
1/17
AB18,μ02

je reakce, kde stechiometrický zápis vystihuje mechanismus

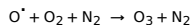
- reakce monomolekulární (rozpad molekuly, radioaktivní rozpad, nekatalyzované izomerizace, vznik karbokationtu v S_N1)



- reakce bimolekulární (srážka, reakce s katalyzátorem, S_N2) – nejčastější



- reakce trimolekulární – vzácné



(N_2 odnáší přebytečnou energii)

credit: N_2O_4 , NO_2 Wikipedia

(Hyper)plocha potenciální energie

plot/coord.sh 2/17
AB18,μ02

Jádra jsou mnohem těžší než elektrony \Rightarrow elektronové pohyby jsou mnohem rychlejší (tzv. Bornova-Oppenheimerova aproximace)

potential energy surface (PES)

energie jako funkce souřadnic poloh všech atomových jader

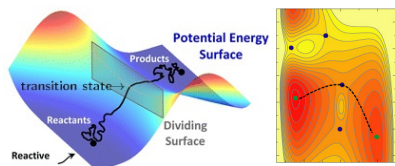
Přesněji: po odstranění redundantních z důvodů symetrie (rotace, translace).

Reakce probíhá cestou nejmenšího odporu = přes sedlový bod (přesněji: v jeho blízkosti) = **tranzitní stav**.

Chybí tunelování (ryze kvantový jev).

Představa „rovnováhy“ mezi reaktanty a tranzitním stavem (teorie tranzitního stavu, H. Eyring, M. G. Evans, M. Polanyi, 1935):

$$k = \kappa \frac{RT}{NAh} \exp\left(-\frac{G_m^\ddagger - G_m^{\text{reaktanty}}}{RT}\right)$$



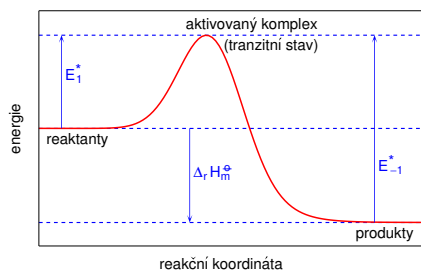
credit: <http://www.ucl.ac.uk/~u-ccem/stp/publications.html>
credit: <http://theory.cm.utexas.edu/henkelman/research/tdf/>

Závislost rychlosti reakce na teplotě (Arrhenius)

3/17
AB18,μ02

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{RT^2} \Rightarrow \Delta_r H_m^\circ = \text{const} \Rightarrow K = K_0 e^{-\frac{\Delta_r H_m^\circ}{RT}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{A_1 e^{-\frac{E_1^\ddagger}{RT}}}{A_2 e^{-\frac{E_{-1}^\ddagger}{RT}}} \Rightarrow k = A e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

E^* = aktivací energie, A = předexponenciální (frekvenční) faktor



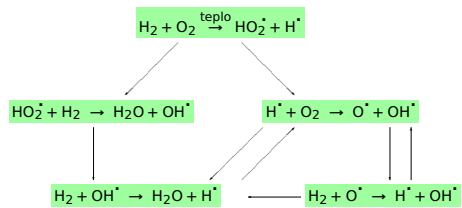
- $\Delta_r H_m^\circ = E_1^\ddagger - E_{-1}^\ddagger$
- Typické hodnoty E^* : 50–110 kJ mol⁻¹
- Pravidlo: 1.5–3 \times na $\Delta T = 10$ K
- Arrheniovské chování:** vizkozita, difuzivita, elektrická vodivost roztoků a tavenin
- Kinetická teorie plynů: molekuly jsou tuhé koule, mají-li dost kinetické energie vzhledem k těžišti, zreagují:
 $k = 2N_A \sigma (RT/\pi M)^{1/2} \exp(-E^*/RT)$
- Rozměr: hmotnost^{1/2} délka

Reakční mechanismy

4/17
AB18,μ02

Není-li reakce elementární, pak je sledem elementárních reakcí. Tomuto sledu říkáme **mechanismus reakce**.

Příklad: $2 H_2 + O_2 \rightarrow 2 H_2O$



radikál A^\cdot
aktivovaná molekula A^* (energeticky bohatá; lokální minimum energie)
aktivovaný komplex (tranzitní stav) AB^\ddagger nebo $AB^\#$ aj. (sedlový bod)

Reakční mechanismy

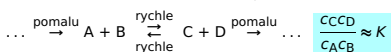
5/17
AB18,μ02

Při výpočtu se potřebujeme zbavit neznámých nestálých meziproductů.

- princip řídicího děje
hledáme děj, který má rozhodující vliv na rychlost
– nejrychlejší (např. z bočních reakcí)
– nejpomalejší (z následných reakcí)
- princip (Bodensteinův) ustáleného (stacionárního) stavu
koncentrace nestálých meziproductů rychle nabudou ustálených hodnot, které se již mění jen pomalu

$$\text{např.: } A \rightleftharpoons A^* \rightarrow B \quad \frac{dc_{A^*}}{dt} \approx 0$$

- princip předřazené rovnováhy
je-li součástí řetězce reakcí vratná reakce, můžeme spočítat rovnováhu, např.:



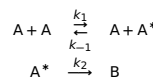
credit: Wikipedia

Lindemannův(-Hinshelwoodův) mechanismus

6/17
AB18,μ02



V plynné fázi dochází k nepružným srážkám, které aktivují molekuly.



$$c_{A^*} \ll c_A \Rightarrow \text{stacionární stav } \frac{dc_{A^*}}{dt} = 0 \Rightarrow$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = k_2 c_{A^*} = k_2 \frac{k_1 c_A^2}{k_2 + k_{-1} c_A}$$

$$\bullet k_{-1} c_A \gg k_2 \text{ (běžné tlaky): } \frac{dc_B}{dt} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} c_A \text{ první řád}$$

$$\bullet k_{-1} c_A \ll k_2 \text{ (nízké tlaky): } \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A^2 \text{ druhý řád}$$

Např.: cyklopropan \rightarrow propen, $N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3^\cdot$
 $CH_3-N=N-CH_3$ (dimethyl diazen, azomethan) $\rightarrow C_2H_6 + N_2$



Frederick Alexander Lindemann, 1st Viscount Cherwell

"bombing must be directed to working class houses. Middle class houses have too much space round them, so are bound to waste bombs"

credit: Wikipedia

Řetězové reakce

7/17
AB18,μ02

Sled reakcí, při kterých se obnovují reaktivní meziproducty (obv. radikály)

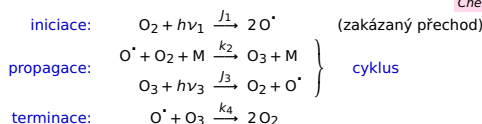
- iniciace (vznik radikálu/ů)
 - tepelná (termická)
 - chemická (peroxydi)
 - fotoiniciace
- propagace (cyklická reakce s obnovou radikálů)
 - s nerozvětveným řetězcem (počet cyklů = kinetická délka řetězce)
 - s rozvětveným řetězcem
- terminace (zánik radikálu/ů)
 - rekombinace
 - reakce (málo reaktivní radikál – inhibice)
 - náraz na stěnu

Příklad: ozonová vrstva

8/17
AB18,μ02

Zjednodušené schéma tvorby ozonu ve stratosféře:

podle Zellner R.: *J. Anal. Chem.* **340**, 627 (1991).



$$\frac{d[O^\cdot]}{dt} = 2J_1[O_2] - k_2[M][O^\cdot][O_2] + J_3[O_3] - k_4[O^\cdot][O_3] \stackrel{!}{=} 0$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_2[M][O^\cdot][O_2] - J_3[O_3] - k_4[O^\cdot][O_3] \stackrel{!}{=} 0$$

$$\text{rovnice sečteme: } 2J_1[O_2] - 2k_4[O^\cdot][O_3] = 0 \Rightarrow [O^\cdot] = \frac{J_1[O_2]}{k_4[O_3]}$$

$$\text{a dosadíme za } [O^\cdot] \text{ do druhé rovnice: } k_2[M] \frac{J_1[O_2]}{k_4[O_3]} [O_2] - J_3[O_3] - J_1[O_2] = 0$$

Zjednodušení: $k_2[M][O^\cdot][O_2] \approx J_3[O_3] \gg k_4[O^\cdot][O_3] = J_1[O_2] \approx 0$ (cyklus je dlouhý)

Příklad: ozonová vrstva II

9/17
AB18,μ02

Podmínka stacionárního stavu:

zanedbáme

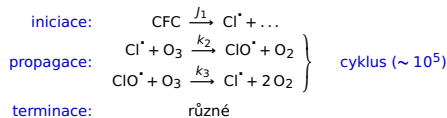
$$k_2[M] \frac{J_1[O_2]}{k_4[O_3]} [O_2] - J_3[O_3] - J_1[O_2] = 0$$

\Rightarrow **stacionární koncentrace ozonu:**

$$[O_3] = [O_2] \sqrt{\frac{J_1 k_2 [M]}{J_3 k_4}}$$

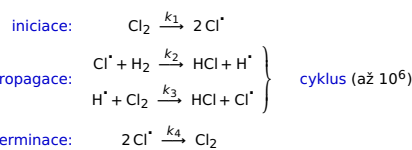
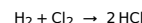
Zjednodušené schéma ničení ozonové vrstvy:

CFC = chlorofluorocarbon



Řetězové reakce – příklad

cd://maple: xmaple H2+Cl2kin.mw 10/17
AB18,μ02



- napišeme kinetické rovnice pro oba radikály

- rovnice řešíme, např. takto:
 - rovnice sečteme, tím získáme poměr c_{Cl^\cdot}/c_{H^\cdot}
 - dosadíme do druhé rovnice

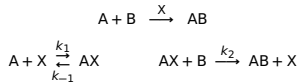
- výsledné c_{Cl^\cdot} a c_{H^\cdot} dosadíme do rychlosti vzniku HCl:

$$\frac{dc_{HCl}}{dt} = k_2 c_{Cl^\cdot} c_{H_2} + k_3 c_{H^\cdot} c_{Cl_2} \quad \text{princip ustáleného stavu} = 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} c_{Cl_2}^{1/2} c_{H_2}$$

```
> restart;
> with(RealDomain);
> cCl := k1*2*Cl2 - k2*Cl*H2 + k3*H*Cl2 - 2*k4*Cl^2;
> rH := k2*Cl*H2 - k3*H*Cl2;
> rHCl := k2*Cl*H2 + k3*H*Cl2;
> res:=solve({rCl=0,rH=0},{Cl,H});
> allvalues(res);
> assign(allvalues(res)[1]);
> rHCl;
```

Homogenní katalýza I

11/17
AB18,μ02



- princíp ustáleného stavu $\frac{dc_{AX}}{dt} = 0$ (protože $c_X, c_{AX} \ll c_A, c_B$):

$$\frac{dc_{AX}}{dt} = k_1 c_A c_X - k_{-1} c_{AX} - k_2 c_{AX} c_B \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow c_{AX} = \frac{k_1 c_A c_X}{k_{-1} + k_2 c_B}$$

- katalyzátor je obvykle **málo nasycený**, takže $c_{AX} \ll c_X$ a $c_X \approx c_{X0}$ (neboli k_1 je „velmi malé“, přesněji $k_1 c_A \ll k_{-1} + k_2 c_B$)

$$\frac{dc_{AB}}{dt} = \frac{dc_A}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_X}{k_{-1} + k_2 c_B} c_{AX} \approx \frac{k_1 k_2 c_{X0}}{k_{-1} + k_2 c_B} c_{ACB}$$

- pro skoro **nasycený katalyzátor** ($c_{AX} \approx c_X$) uvažujeme i bilanci $c_X + c_{AX} = c_{X0}$

$$\frac{dc_{AB}}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_{X0}}{k_{-1} + k_2 c_B + k_1 c_A} c_{ACB}$$

Homogenní katalýza II

12/17
AB18,μ02

Arrhenius: $k = A \exp(-E^*/RT)$. Předexponenciální faktory bývají řádově stejné, tedy **zvýšení bariéry \Rightarrow snížení rychlosti**.

$$\frac{dc_{AB}}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_X}{k_{-1} + k_2 c_B} c_{ACB} \approx \frac{k_1 k_2 c_{X0}}{k_{-1} + k_2 c_B} c_{ACB}$$

- $k_{-1} \gg k_2 c_B$

$$\frac{dc_A}{dt} = -\frac{k_1 k_2 c_{X0}}{k_{-1}} c_{ACB}$$

Druhý řád (AX = meziprodukt Arrheniova typu) $K = k_1/k_{-1}$.

- $k_{-1} \ll k_2 c_B$

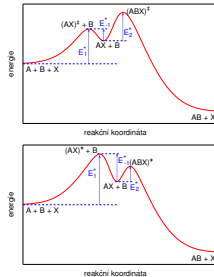
$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_{X0} c_A$$

První řád (AX = meziprodukt van 't Hoffova typu)

- $k_1 c_A \gg k_2 c_B, k_1 c_A \gg k_{-1}$ (nasycený katalyzátor)

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_2 c_{X0} c_B$$

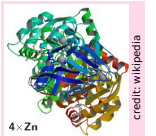
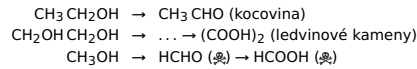
První řád (typické pro enzymovou katalýzu – viz dále)



Odbourávání alkoholu

15/17
AB18,μ02

Alkohol dehydrogenáza, různé druhy, u lidí obsahuje Zn
V játrech a okolo žaludku
Oxidace dále pokračuje na kyseliny až $H_2O + CO_2$



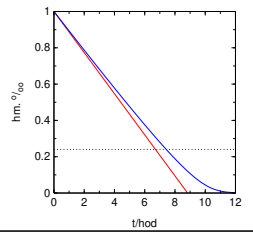
Příklad. Za jak dlouho klesne obsah alkoholu z $c_{S0} = 1$ hm.‰ na $c_S = 0.24$ hm.‰? Data: $v_{max} = 0.12 \text{ g L}^{-1} \text{ hod}^{-1}$, $K_M = 0.06 \text{ g L}^{-1}$, $\rho_{krev} = 1.06 \text{ g cm}^{-3}$.

Jiná data: $K_M = 0.02\text{--}0.05 \text{ g L}^{-1}$, nutný i model absorpcce v těle!

$$\rho_{krev} = 1.06 \text{ g cm}^{-3} \Rightarrow 1 \text{ hm.‰} = 1.06 \text{ g L}^{-1}$$

$$0. \text{ řád: } t = \frac{c_{S0} - c_S}{v_{max}} = \frac{(1 - 0.24) \times 1.06}{0.12} \text{ h} = 6.7 \text{ h}$$

$$\text{Přesněji: } t = \frac{K_M \ln \frac{c_{S0}}{c_S} + c_{S0} - c_S}{v_{max}} = 7.4 \text{ h}$$



Homogenní katalýza II

12/17
AB18,μ02

Arrhenius: $k = A \exp(-E^*/RT)$. Předexponenciální faktory bývají řádově stejné, tedy **zvýšení bariéry \Rightarrow snížení rychlosti**.

$$\frac{dc_{AB}}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_X}{k_{-1} + k_2 c_B} c_{ACB} \approx \frac{k_1 k_2 c_{X0}}{k_{-1} + k_2 c_B} c_{ACB}$$

- $k_{-1} \gg k_2 c_B$

$$\frac{dc_A}{dt} = -\frac{k_1 k_2 c_{X0}}{k_{-1}} c_{ACB}$$

Druhý řád (AX = meziprodukt Arrheniova typu) $K = k_1/k_{-1}$.

- $k_{-1} \ll k_2 c_B$

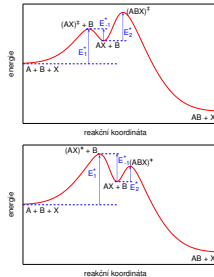
$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_{X0} c_A$$

První řád (AX = meziprodukt van 't Hoffova typu)

- $k_1 c_A \gg k_2 c_B, k_1 c_A \gg k_{-1}$ (nasycený katalyzátor)

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_2 c_{X0} c_B$$

První řád (typické pro enzymovou katalýzu – viz dále)



Fotochemické reakce

16/17
AB18,μ02

Energie fotonu = $h\nu$ = zdroj energie reakce

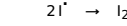
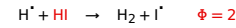
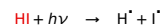
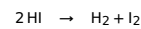
Planckova konstanta: $h = 6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Kmitočet ν , vlnočet $\tilde{\nu} = 1/\lambda$, vlnová délka λ . Platí: $c = \lambda\nu$.

Kvantový výtěžek reakce

$$\Phi = \frac{\text{počet zreagovaných molekul výchozí látky}}{\text{počet absorbovaných fotonů}}$$

U řetězového průběhu $\Phi > 1$. Příklad:



Příklad. Kolik HI se rozloží absorpcí energie 100J ve formě fotonů o vlnové délce 254 nm?

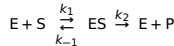
r>! Planckova konstanta
r>h 6.6260701e-34 [J s]
r>! rychlost světla
r>c 2.9979246e+08 [m s-1]
r>! Avogadrova konstanta
r>NA 6.0221408e+23 [mol-1]
r>! vlnová délka
r>lambda=254[nm]
r>2.54e-07 [m]
r>! energie fotonu
r>E=h*c/Lambda
7.820653e-19 [J]
r>! pocet fotonu
r>Nnu=100[J]/Enu
1.2786656e+20
r>! pocet rozlozenych HI
r>NHI=2*Nnu
2.5573312e+20
r>! latickove mnozstvi HI
r>nHI=NH/NA
8.00842465484 [mol]
r>!

Enzymová katalýza

13/17
AB18,μ02

Mechanismus Michaelise a Mentenové

E=Enzym, S=Substrát, P=Produkt



princíp ustáleného stavu (protože $c_E, c_{ES} \ll c_S$):

$$\frac{dc_{ES}}{dt} = k_1 c_E c_S - (k_{-1} + k_2) c_{ES} = 0$$

bilance: $c_E + c_{ES} = c_{E0}$ (2 rovnice o 2 neznámých)

Dosadíme (eliminujeme) $c_E = c_{E0} - c_{ES}$ (\Rightarrow dc_P/dt (nebo $-dc_S/dt$):

$$\frac{dc_P}{dt} = k_2 c_{ES} = k_2 \frac{c_{E0} c_S}{k_2 + k_{-1} + c_S} = v_{max} \frac{c_S}{K_M + c_S} = k_2 \frac{c_{E0}}{K_M/c_S + 1}$$

kde $K_M = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}$ je **Michaelisova konstanta** a $v_{max} = k_2 c_{E0}$ je maximální rychlost (nasyc. enzym)

- $c_S \gg K_M \Rightarrow \frac{dc_S}{dt} = -v_{max}$ (0. řád, většina E je ve formě ES)

- $c_S \ll K_M \Rightarrow \frac{dc_S}{dt} = -\frac{v_{max}}{K_M} c_S$ (1. řád, většina E je ve formě E)

Michaelis-Mentenová II

14/17
AB18,μ02

Experimentálně dostupné: K_M a $v_{max} = k_2 c_{E0}$ (často ne c_{E0} a k_2 zvlášť)

$$\frac{dc_S}{dt} = -v_{max} \frac{1}{K_M/c_S + 1}$$

Integrovaný tvar

$$K_M \ln \frac{c_{S0}}{c_S} + c_{S0} - c_S = v_{max} t$$

- neexistuje vyjádření $c_S(t)$ (pomocí elementárních funkcí) – nutno numericky



credits: pitt.edu, Wikipedia



Příklad na Arrheniův vztah

17/17
AB18,μ02

Difuzivita vody se chová přibližně arrheniovsky. Za teploty 0°C je rovna $1.29 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a za teploty 20°C je rovna $2.02 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Vypočtete aktivační energii a srovnajte ji s energií vodíkové vazby 21 kJ mol^{-1} .

$$D_1 = A \exp(-E^*/RT_1)$$

$$D_2 = A \exp(-E^*/RT_2)$$

$$\ln(D_1/D_2) = -\frac{E^*}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$E^* = \frac{R \ln(D_1/D_2)}{1/T_2 - 1/T_1} = 14928 \text{ J mol}^{-1} \approx 15 \text{ kJ mol}^{-1}$$