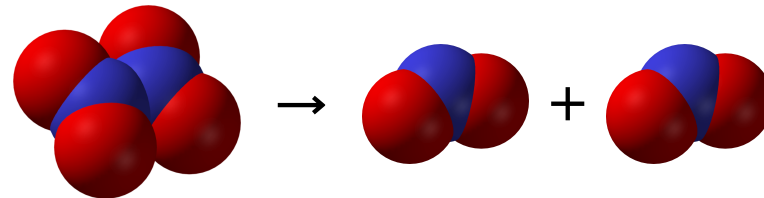
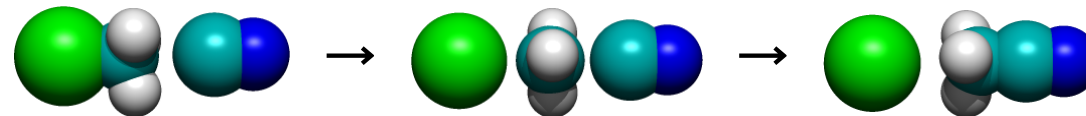
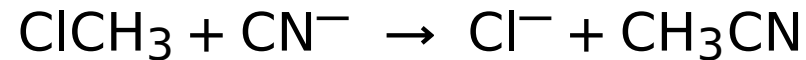


je reakce, kde stechiometrický zápis vystihuje mechanismus

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



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



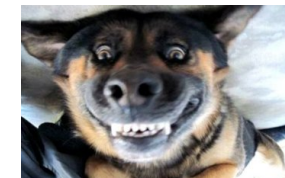
- reakce trimolekulární – vzácné



( $\text{N}_2$  odnáší přebytečnou energii)

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

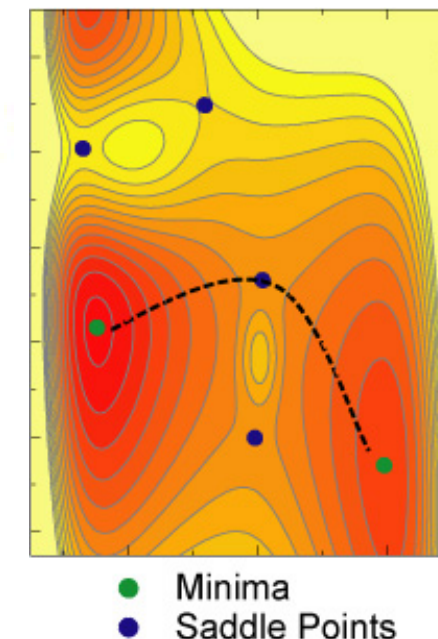
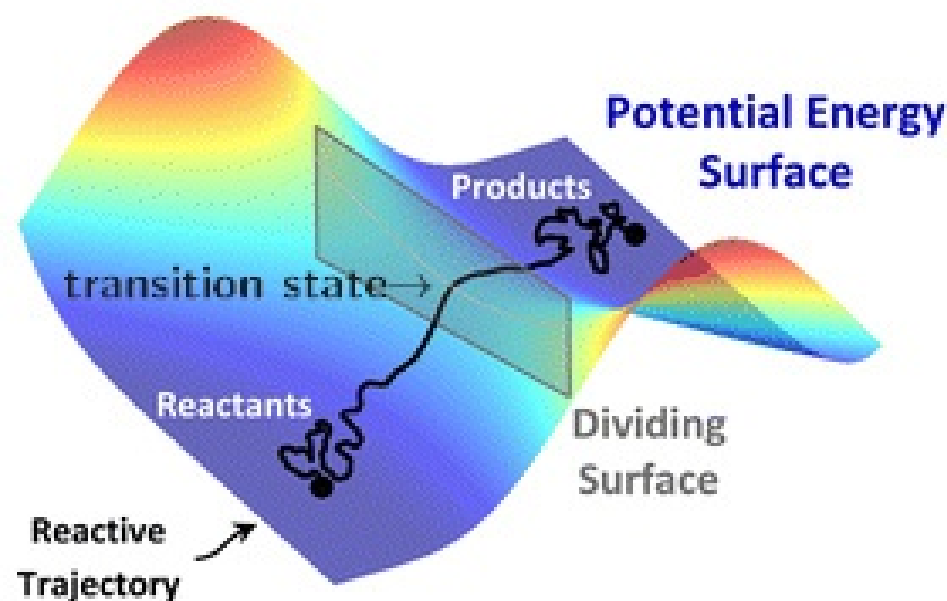
Přesněji: po odstranění redundantních z důvodů symetrie (rotace, translace).

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):

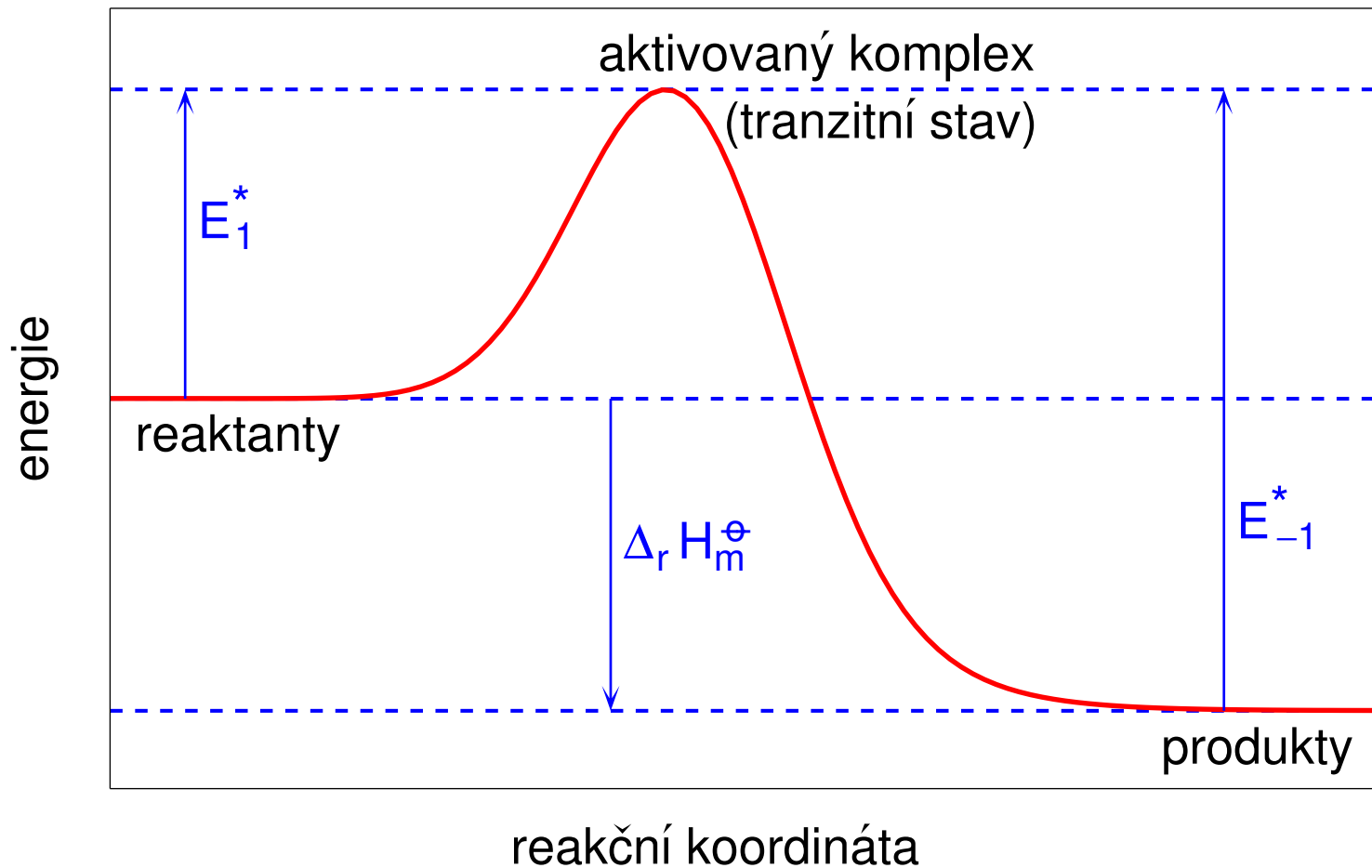
$$k = \kappa \frac{RT}{N_A h} \exp \left( - \frac{G_m^\ddagger - G_m^{\text{reaktanty}}}{RT} \right)$$



credit: <http://www.ucl.ac.uk/~ucecmst/publications.html>  
credit: <http://theory.cm.utexas.edu/henkelman/research/ltd/>

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

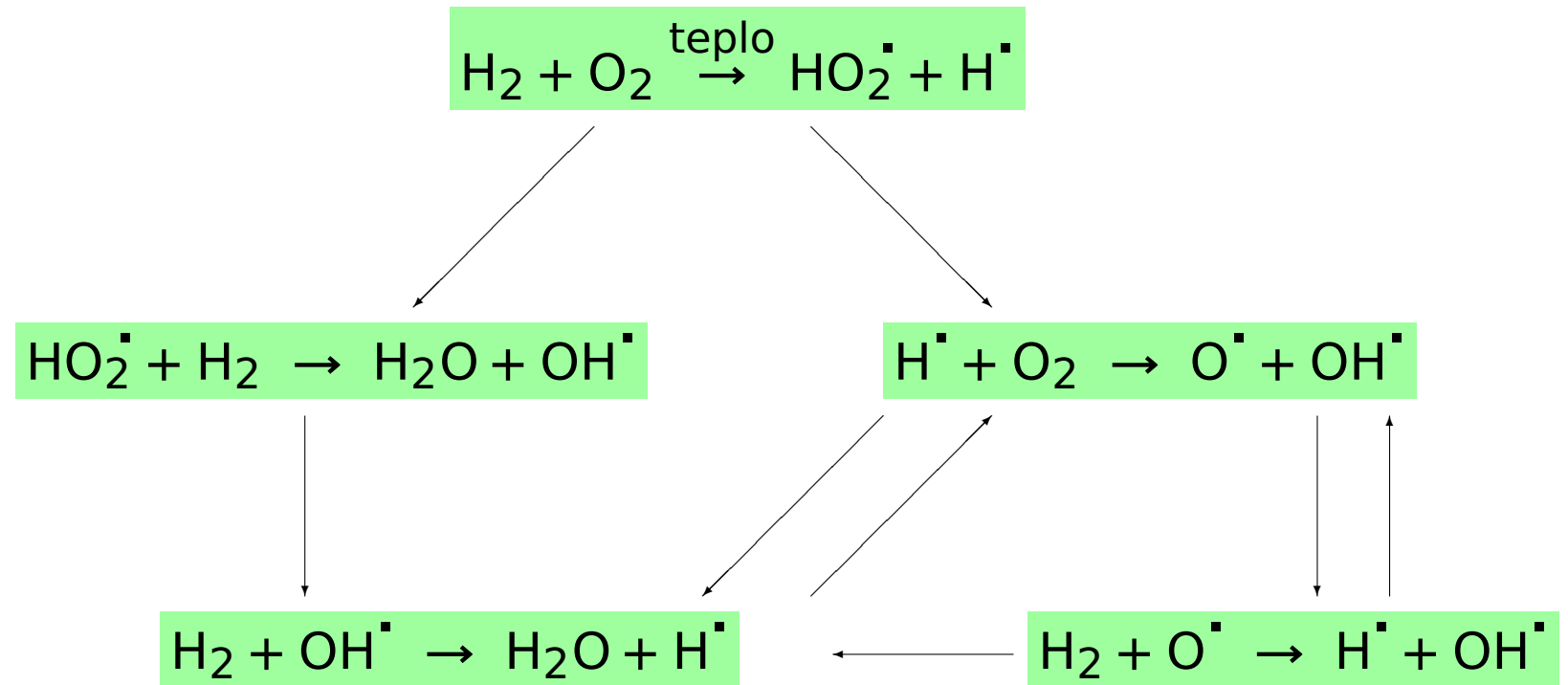
$E^*$  = aktivační energie,  $A$  = předexponenciální (frekvenční) faktor



- $\Delta_r H_m^\ominus = E_1^* - E_{-1}^*$
- Typické hodnoty  $E^*$ : 50–110 kJ mol<sup>-1</sup>
- **Pravidlo:** 1.5–3× 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<sup>1/2</sup> délka

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

**Příklad:**  $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$



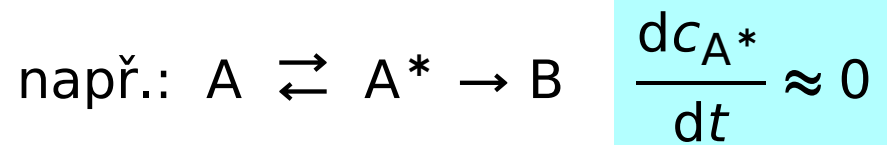
radikál  $\text{A}^\bullet$

aktivovaná molekula  $\text{A}^*$  (energeticky bohatá; lokální minimum energie)

aktivovaný komplex (tranzitní stav)  $\text{AB}^\ddagger$  nebo  $\text{AB}^\#$  aj. (sedlový bod)

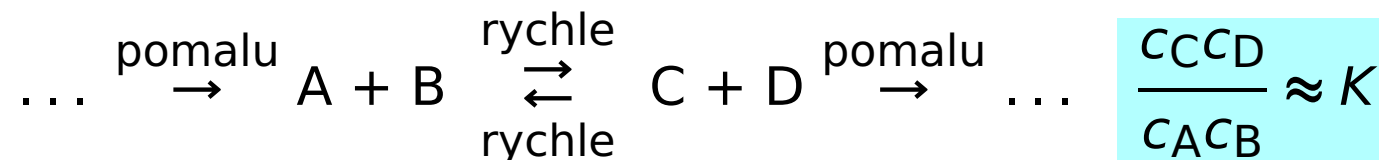
Při výpočtu se potřebujeme zbavit neznámých nestálých meziproductů.

- 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



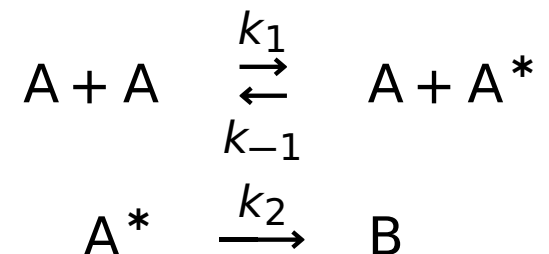
credit: Wikipedia

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





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



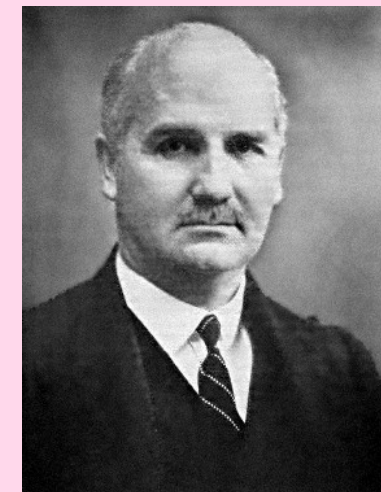
$C_{A^*} \ll C_A \Rightarrow$  stacionární stav  $\frac{dc_{A^*}}{dt} = 0 \Rightarrow$

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

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

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

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



Frederick Alexander Lindemann, 1st Viscount Cherwell

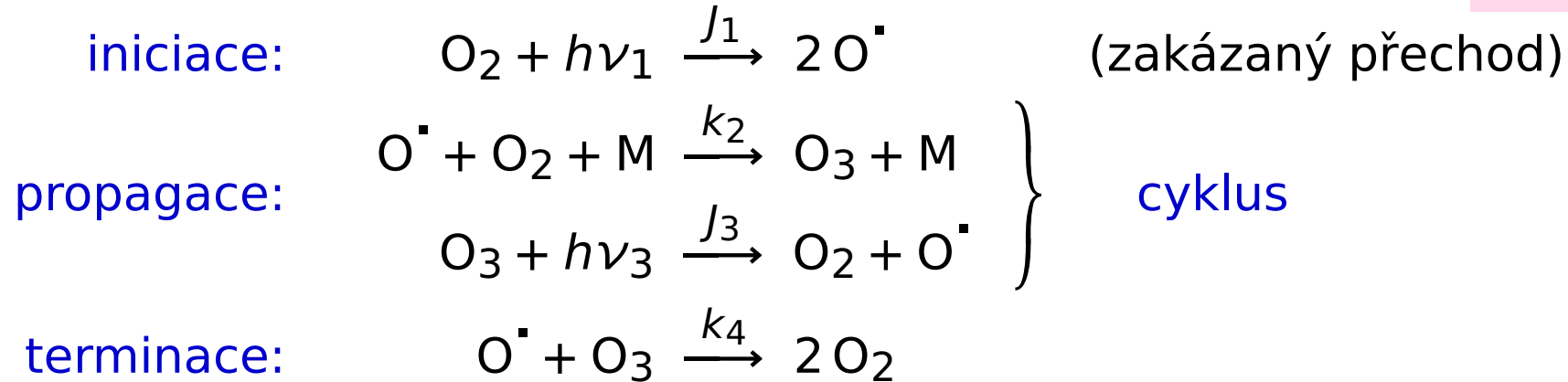
“bombing must be directed to working class houses. Middle class houses have too much space round them, so are bound to waste bombs”

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

- iniciace (vznik radikálu/ů)
  - tepelná (termická)
  - chemická (peroxydy)
  - 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

Zjednodušené schéma tvorby ozonu ve stratosféře:

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



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

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

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

a dosadíme za  $[O^\bullet]$  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:  $k_2[M][O^\bullet][O_2] \approx J_3[O_3] \gg k_4[O^\bullet][O_3] = J_1[O_2] \approx 0$  (cyklus je dlouhý)



Podmínka stacionárního stavu:

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

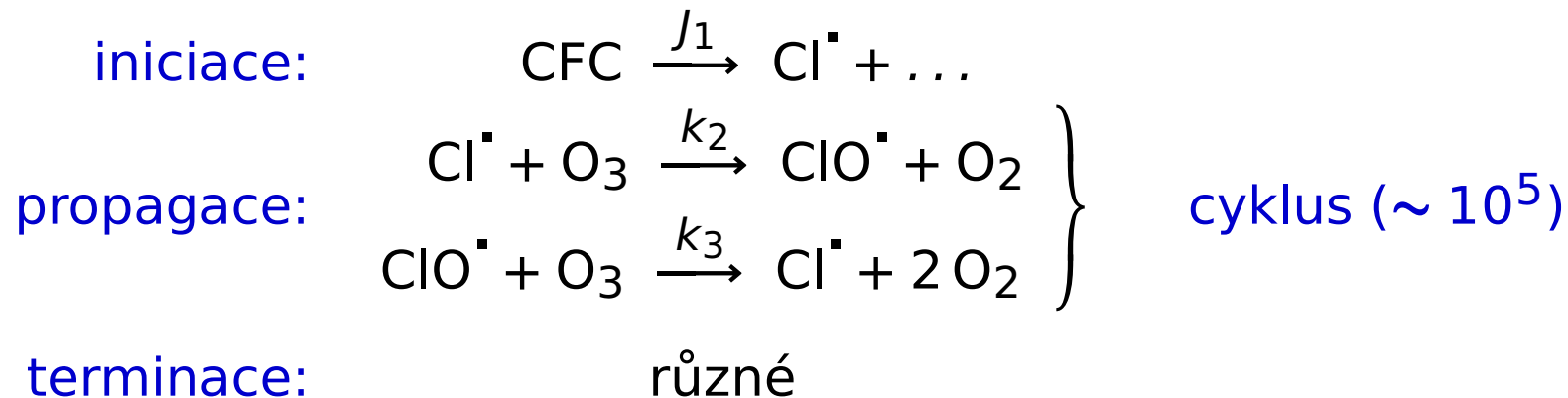
zanedbáme

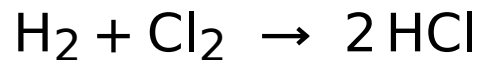
⇒ **stacionární koncentrace ozonu:**

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

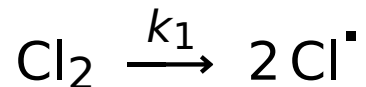
Zjednodušené schéma ničení ozonové vrstvy:

CFC = **chlorofluorocarbon**

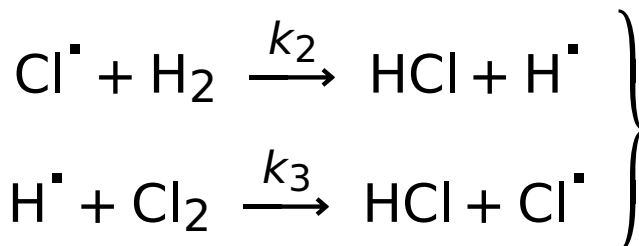




iniciace:

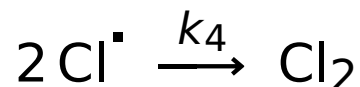


propagace:



cyklus (až  $10^6$ )

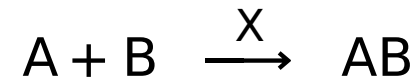
terminace:



- napíšeme kinetické rovnice pro oba radikály
- rovnice řešíme, např. takto:
  - rovnice sečteme, tím získáme poměr  $c_{\text{Cl}^\bullet}/c_{\text{H}^\bullet}$
  - dosadíme do druhé rovnice
- výsledné  $c_{\text{Cl}^\bullet}$  a  $c_{\text{H}^\bullet}$  dosadíme do rychlosti vzniku HCl:

```
> restart;
> with(RealDomain);
> rCl := 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;
```

$$\frac{dc_{\text{HCl}}}{dt} = k_2 c_{\text{Cl}^\bullet} c_{\text{H}_2} + k_3 c_{\text{H}^\bullet} c_{\text{Cl}_2} \stackrel{\text{princip ustáleného stavu}}{=} 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} c_{\text{Cl}_2}^{1/2} c_{\text{H}_2}$$



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

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

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

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

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

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

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

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

●  $k_{-1} \gg k_2 c_B$

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

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

●  $k_{-1} \ll k_2 c_B$

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

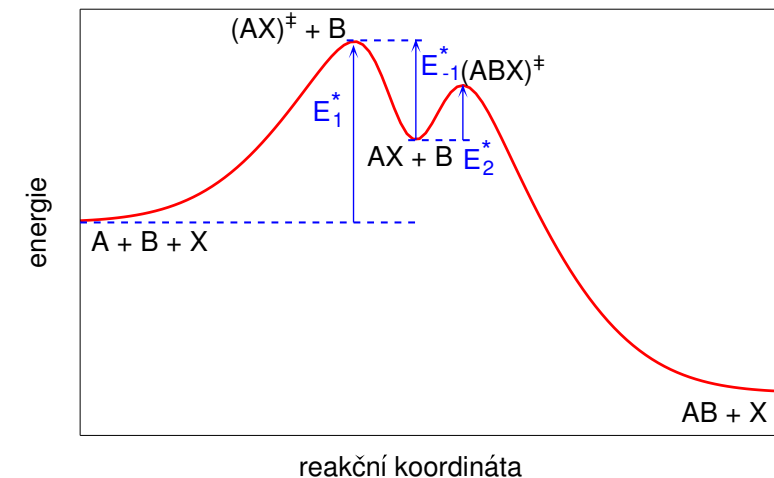
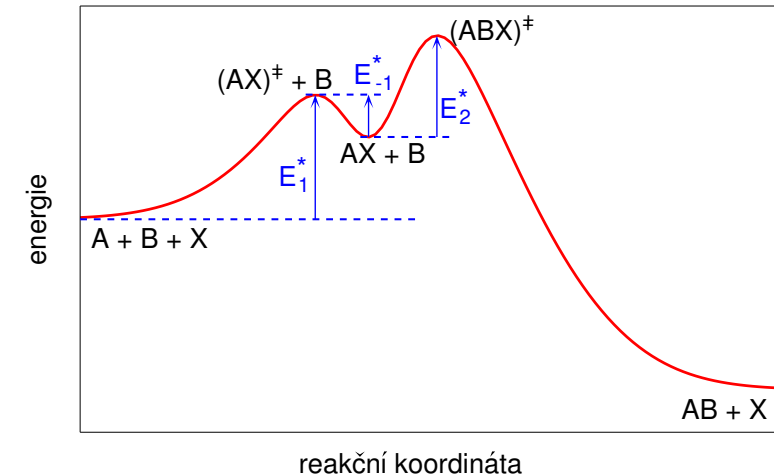
První řád (AX = meziprodukt van 't Hoffova typu)

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

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

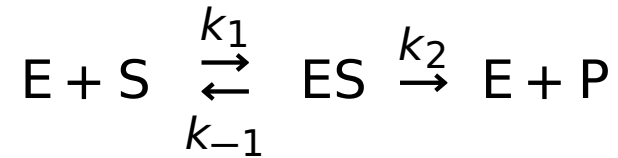
První řád (typické pro enzymovou katalýzu – viz dále)

Lze také odvodit z principu předřazené rovnováhy,



## Mechanismus Michaelise a Mentenové

E=**E**nzym, S=**S**ubstrát, P=**P**rodukt



**princip 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)  $c_E = c_{E0} - c_{ES}$  ( $\Rightarrow c_{ES}$ ) a z  $dc_P/dt$  (nebo  $-dc_S/dt$ ):

$$\frac{dc_P}{dt} = k_2 c_{ES} = k_2 \frac{c_{E0} c_S}{\frac{k_2 + k_{-1}}{k_1} + c_S} = v_{\max} \frac{c_S}{K_M + c_S} = k_2 \frac{c_{E0}}{K_M/c_S + 1}$$

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

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, Wikipedie



Alkohol dehydrogenáza, různé druhy, u lidí obsahuje Zn

V játrech a okolo žaludku

Oxidace dále pokračuje na kyseliny až  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$



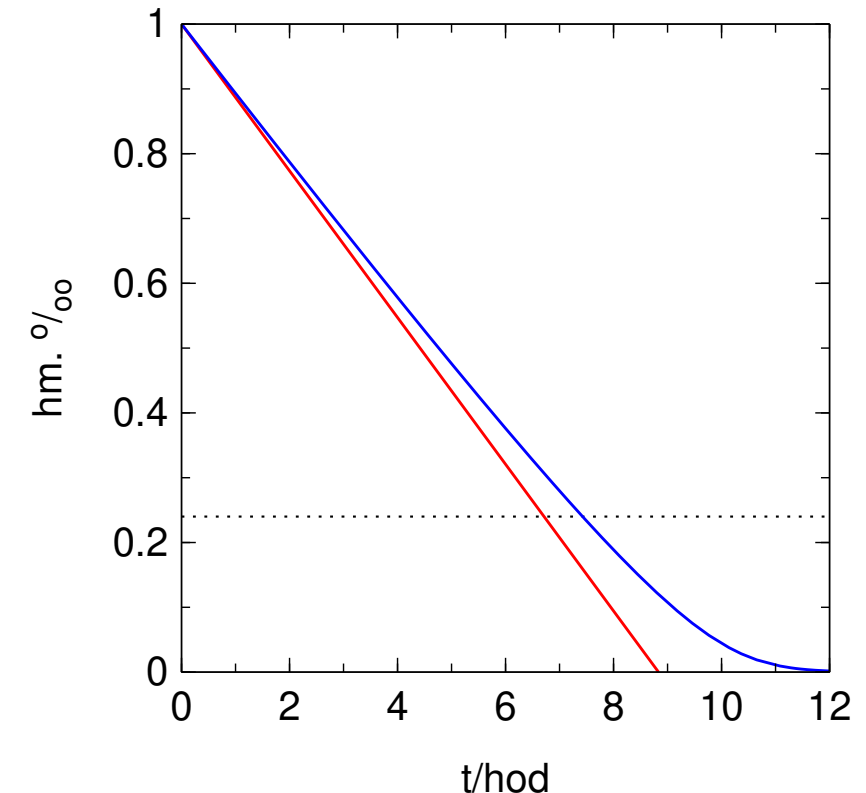
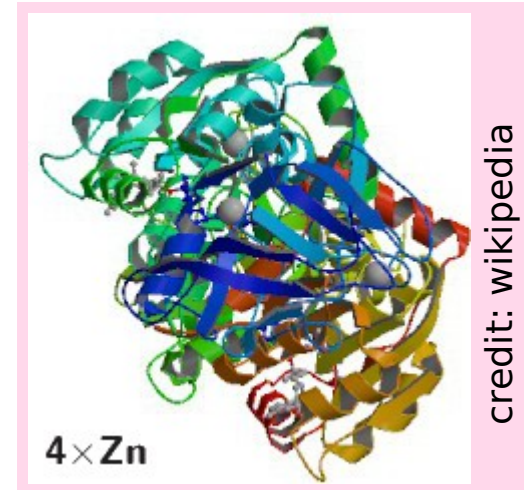
**Příklad.** Za jak dlouho klesne obsah alkoholu z  $c_{S0} = 1 \text{ hm.}\text{‰}$  na  $c_S = 0.24 \text{ hm.}\text{‰}$ ? Data:  $v_{\text{max}} = 0.12 \text{ g L}^{-1} \text{ hod}^{-1}$ ,  $K_M = 0.06 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{krev}} = 1.06 \text{ g cm}^{-3}$ .

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

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

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

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



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

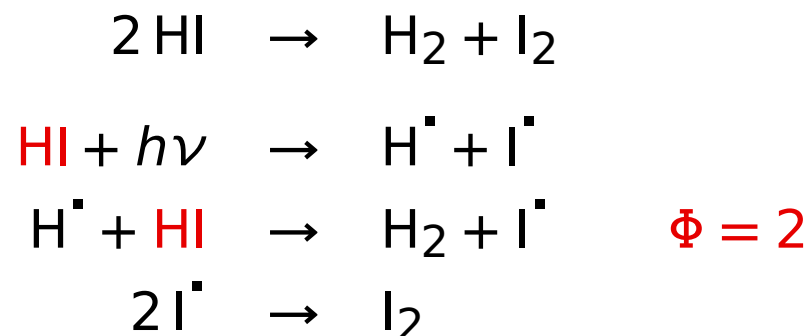
Planckova konstanta:  $h = 6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Kmitočet  $\nu$ , vlnočet  $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ , vlnová délka  $\lambda$ . 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 100 J ve formě fotonů o vlnové délce 254 nm?

```
r>! Planckova konstanta
r>h
  6.6260701e-34 [J s]
r>! rychlost svetla
r>c
  2.9979246e+08 [m s-1]
r>! Avogadrova konstanta
r>NA
  6.0221408e+23 [mol-1]
r>! vlnova delka
r>lambda=254[nm]
  2.54e-07 [m]
r>! energie fotonu
r>Enu=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>! latkove mnozstvi HI
r>nHI=NHI/NA
  0.00042465484 [mol]
r>■
```

0.42 mmol



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 srovnejte ji s energií vodíkové vazby  $21 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

15 kJ mol<sup>-1</sup>

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

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

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

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