

## Chemická kinetika

s.1  
B12  
20. února 2011

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

### Rychlost reakce

$V = \text{konst.}$

$$\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{dc_i}{dt} \begin{cases} > 0 & \text{pro produkty} \\ < 0 & \text{pro výchozí látky} \end{cases}$$

Rychlost reakce:

$$r_i = \begin{cases} + \frac{dc_i}{dt} & \text{pro produkty} \\ - \frac{dc_i}{dt} & \text{pro výchozí látky} \end{cases}$$

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

### Kinetická (rychlostní) rovnice

s.2  
B12

Obecně:

$$\frac{dc_A}{dt} = f(c_A, c_B, \dots, T)$$

**Jednoduchá reakce** je dána jednou reakcí a jednou kinetickou rovnicí

Obvykle (A = výchozí látka):

$$r_A = - \frac{dc_A}{dt} = k(T) c_A^\alpha c_B^\beta \dots$$

- $k(T)$  = rychlostní konstanta
- $\alpha, \beta$  = dílčí řády
- $n = \alpha + \beta \dots$  = (celkový) řád reakce

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

Často se používají bezrozměrné  $c_i^{\text{rel}} = c_i/c_i^{\text{st}}$ , pak  $[k] = \text{s}^{-1}$

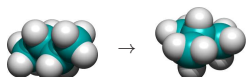
**Poločas reakce:**  $c_A$  (zvolené látky) klesne na polovinu

### Elementární reakce

s.3  
B12

stechiometrický zápis vystihuje mechanismus ( $\text{Cl}^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}^\bullet$ )

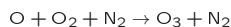
- reakce monomolekulární (rozpad molekuly:  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$ ; radioaktivní rozpad; izomerizace)



- reakce bimolekulární (srážka; nejobvyklejší typ)



- reakce trimolekulární

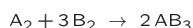


( $\text{N}_2$  odnáší přebytečnou energii)

### Bilance

s.4  
B12

**Příklad.** Reakce



je 1. řádu vzhledem k  $\text{A}_2$  i vzhledem k  $\text{B}_2$ . Na začátku jsou v systému o objemu  $1 \text{ dm}^3$  dva moly látky  $\text{A}_2$  a dva moly látky  $\text{B}_2$ . Rychlostní konstanta je  $k = 5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Napište rychlostní rovnici.

$$(\partial \xi - \tau)(\partial - \tau) \xi = \mu p / \partial p$$

**Příklad.** Stejná reakce probíhá v plynné fázi za konstantního objemu. Na začátku je v systému stejné látkové množství látek  $\text{A}_2$  i  $\text{B}_2$ , tlak je 200 kPa. Určete rozsah reakce, jestliže po 5 minutách byl v systému tlak 150 kPa.

$$\Delta p = 25 \text{ kPa}, \alpha = 0,75 \text{ (klíčová látka=B}_2)$$

### Převod koncentrace – parciální tlaky

$V = \text{konst.}$

$$p_i = c_i RT$$

### Reakce 1. řádu

s.5  
B12

- rozklady, izomerizace
- radioaktivní rozpad



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

$$c_A(\tau) = c_{A0} \exp(-k\tau)$$

Poločas:

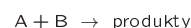
$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

**Reakce pseudoprvního řádu:** látky kromě jedné jsou v přebytku

**Příklad.** Aktivita vzorku benzenu s  $^{14}\text{C}$  (metoda LSC) získaného z lebky je 0.3 Bq, aktivita vzorku získaného stejným způsobem ze současného materiálu je 1.2 Bq. Jak stará je lebka?  $\tau_{1/2}(^{14}\text{C}) = 5730 \text{ r.}$

### Reakce 2. řádu

s.6  
B12

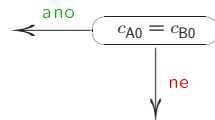


$$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A^2$$

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{A0}} + k\tau$$

Poločas:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k c_{A0}}$$



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

$$\frac{1}{c_{B0} - c_{A0}} \ln \frac{c_{A0}(c_{B0} - x)}{c_{B0}(c_{A0} - x)} = k\tau$$

### Reakce n-tého řádu

s.7  
B12



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

$n \neq 1$ :

$$\frac{1}{c_A^{n-1}} = \frac{1}{c_{A0}^{n-1}} + (n-1)k\tau$$

Poločas:

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} c_{A0}^{1-n}$$

### Reakce 0. řádu

s.8  
B12



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

$$c_A = c_{A0} - k\tau$$

... ovšem jen pokud  $c_A > 0$  (podobně  $n < 1$ ). Super správně:

$$-\frac{dc_A}{dt} = \begin{cases} k & \text{pro } c_A > 0 \\ 0 & \text{pro } c_A = 0 \end{cases} \quad c_A = \begin{cases} c_{A0} - k\tau & \text{pro } \tau < c_{A0}/k \\ 0 & \text{pro } \tau > c_{A0}/k \end{cases}$$

Poločas:

$$\tau_{1/2} = \frac{c_{A0}}{2k}$$

**Příklad.**

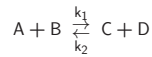
Odbourávání alkoholu,  $k = 0.09 \text{ g kg}^{-1} \text{ hod}^{-1}$  neboli  $0.16 \text{ ‰ hod}^{-1}$

Ukázka reakcí typu  $A \rightarrow$  produktykey:  $k = a$ ,  $n = b$ ,  $c = c$ 

## Zákon působení aktivních hmot

Guldberg-Waage:

Nechť obě reakce v



jsou elementární.

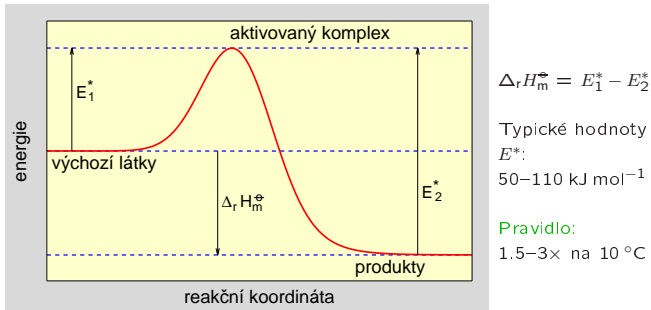
$$\frac{dc_A}{d\tau} = -k_1 c_A c_B + k_2 c_C c_D$$

Rovnováha:  $\frac{dc_A}{d\tau} = 0$  čili

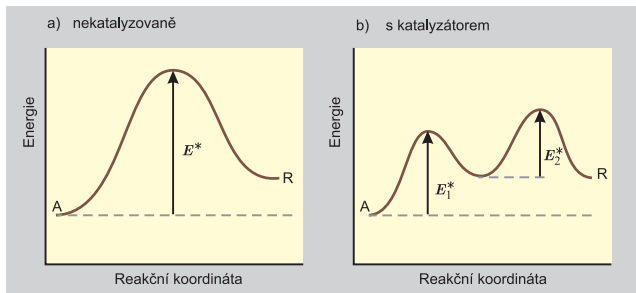
$$\frac{c_C c_D}{c_A c_B} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

## Závislost rychlosti reakce na teplotě (Arrhenius)

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT}\right) = \frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1 \exp\left(-\frac{E_1^*}{RT}\right)}{A_2 \exp\left(-\frac{E_2^*}{RT}\right)} \Rightarrow k = A \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)$$

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

## Katalýza



- homogenní katalýza
- heterogenní katalýza
- enzymová katalýza

## Určování řádu reakce

● integrální metoda: metodou nejmenších čtverců koreluje data na teoretický vztah  $c_A = f(c_{A0}, k, n; \tau)$ ● integrální metoda zkusmo (pro  $A \rightarrow$  produkty):

$$k = \begin{cases} \frac{c_{A1}^{1-n} - c_{A2}^{1-n}}{(n-1)(\tau_1 - \tau_2)} & n \neq 1 \\ -\frac{\ln(c_{A1}/c_{A2})}{\tau_1 - \tau_2} & n = 1 \end{cases}$$

● izolační metoda:  $r = k c_A^\alpha c_B^\beta$ ;  $c_B \gg c_A$  (přebytek B)  $\Rightarrow r = k' c_A^\alpha$ 

● diferenciální metoda: známe rychlosti ve dvou časech (nebo pro různá složení)

$$n = \frac{\ln(r_1/r_2)}{\ln(c_{A1}/c_{A2})}$$

● metoda poločasů: známe poločasy pro různá počáteční složení

$$n = 1 - \frac{\ln(\tau_{1/2,1}/\tau_{1/2,2})}{\ln(c_{A0,1}/c_{A0,2})}$$