

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

Rychlost reakce

$V = \text{konst:}$

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

Rychlost reakce:

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

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{d\tau}$$

Obecně:

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

Jednoduchá reakce je dána jednou reakcí a jednou kinetickou rovnicí

Obvykle (A = výchozí látka):

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

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

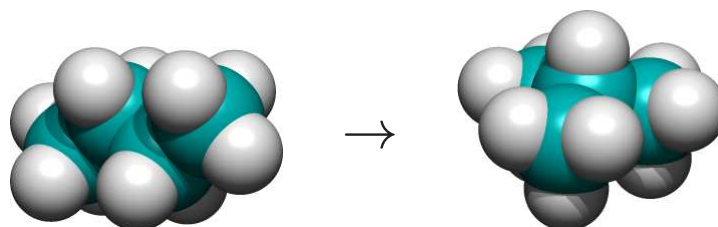
Rozměr: $[k] = (\text{mol dm}^{-3})^{1-n} \text{s}^{-1}$

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

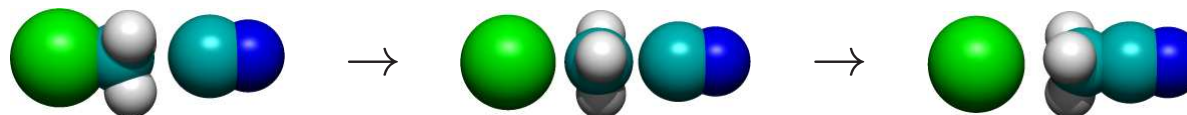
Poločas reakce: c_A (zvolené látky) klesne na polovinu

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



(N_2 odnáší přebytečnou energii)

Příklad. Reakce



je 1. řádu vzhledem k A_2 i vzhledem k B_2 . Na začátku jsou v systému o objemu 1 dm^3 dva moly látky A_2 a dva moly látky B_2 . Rychlostní konstanta je $k = 5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Napište rychlostní rovnici.

$$d\xi/dt = 5(2 - \xi)(2 - 3\xi)$$

Příklad. Stejná reakce probíhá v plynné fázi za konstantního objemu. Na začátku je v systému stejné látkové množství látek A_2 i B_2 , tlak je 200 kPa. Určete rozsah reakce, jestliže po 5 minutách byl v systému tlak 150 kPa.

$$\Delta p = 25 \text{ kPa}, \alpha = 0.75 \text{ (klíčová látka=B}_2)$$

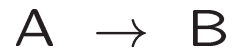
Převod koncentrace – parciální tlaky

$V = \text{konst:}$

$$p_i = c_i RT$$

Reakce 1. řádu

- rozklady, izomerizace
- radioaktivní rozpad



$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k c_A$$

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

Poločas:

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

Reakce pseudoprvního řádu: látky kromě jedné jsou v přebytku

Příklad. Aktivita vzorku benzenu s ^{14}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? $\tau_{1/2}(^{14}\text{C}) = 5730 \text{ r.}$

A → produkty

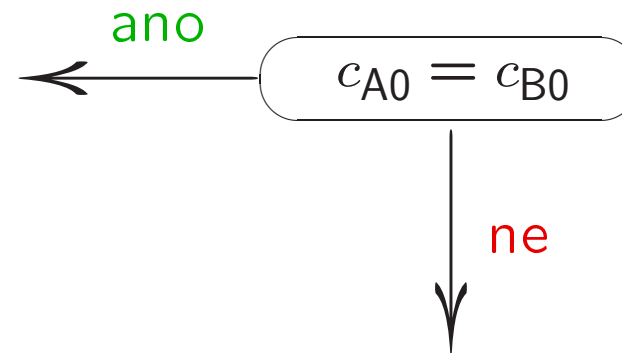
$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^2$$

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

Poločas:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_{A0}}$$

A + B → produkty



$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A c_B$$

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

A \rightarrow produkty

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

$n \neq 1$:

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

Poločas:

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

A → produkty

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k$$

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

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

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

Poločas:

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

Příklad.

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

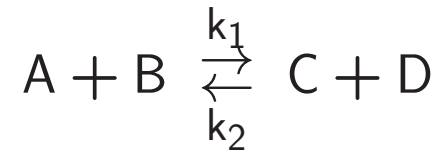
Ukázka reakcí typu $A \rightarrow$ produkty

key: $k = a$, $n = b$, $c = c$

Zákon působení aktivních hmot

Guldberg-Waage:

Nechť obě reakce v



jsou elementární.

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

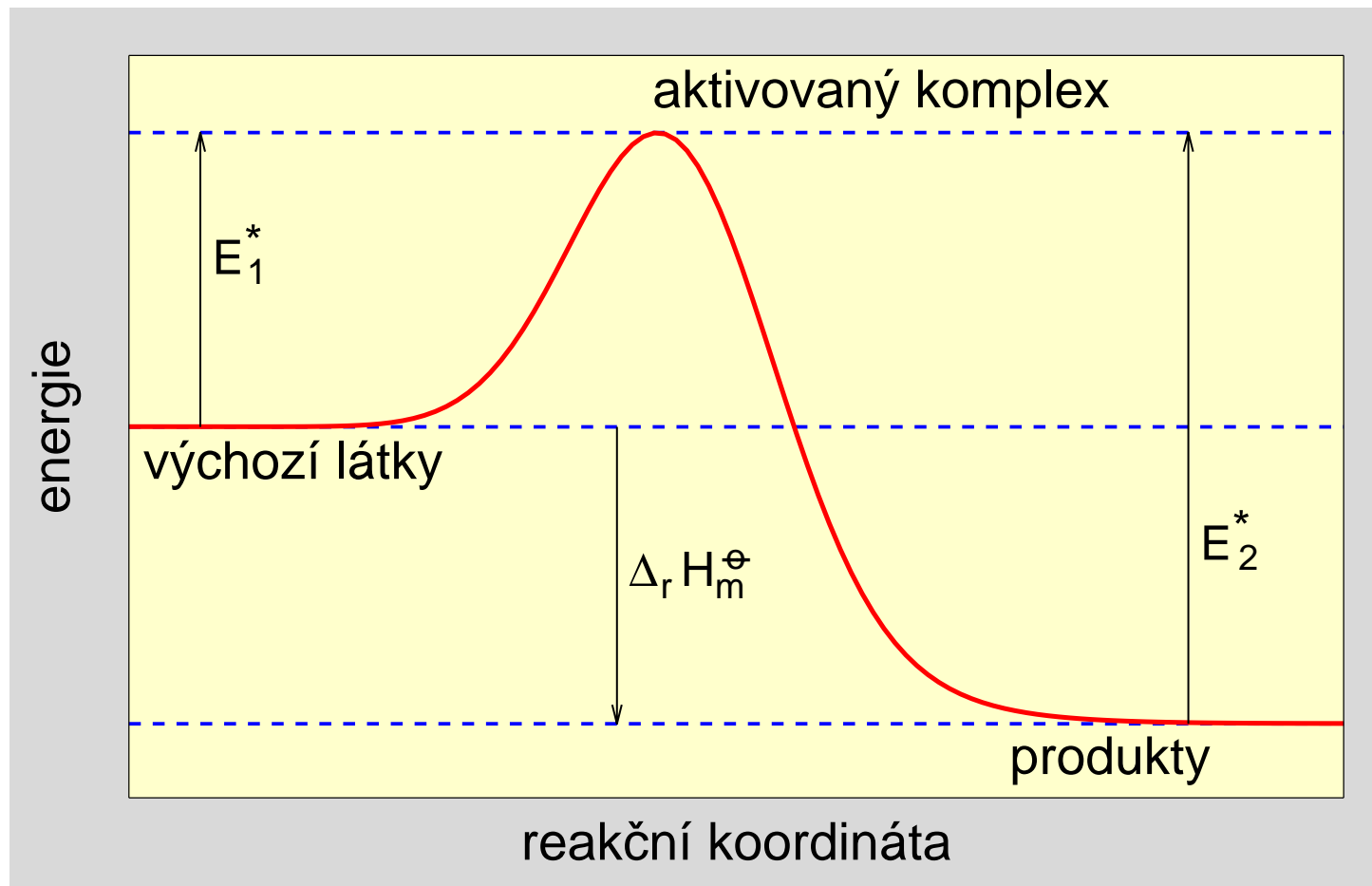
Rovnováha: $\frac{dc_A}{d\tau} = 0$ čili

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

Závislost rychlosti reakce na teplotě (Arrhenius)

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

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



$$\Delta_r H_m^\ominus = E_1^* - E_2^*$$

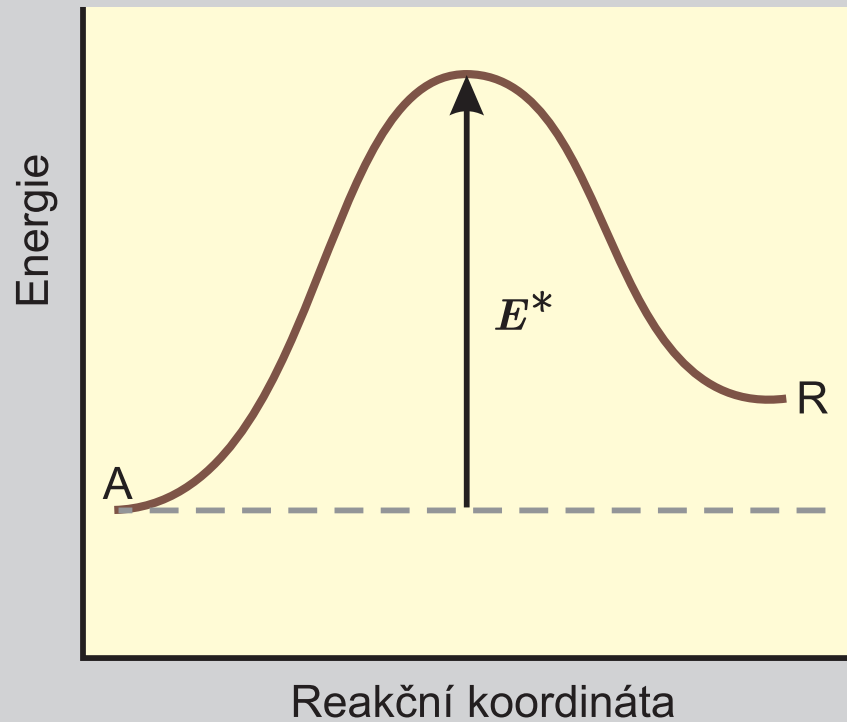
Typické hodnoty
 E^* :

50–110 kJ mol⁻¹

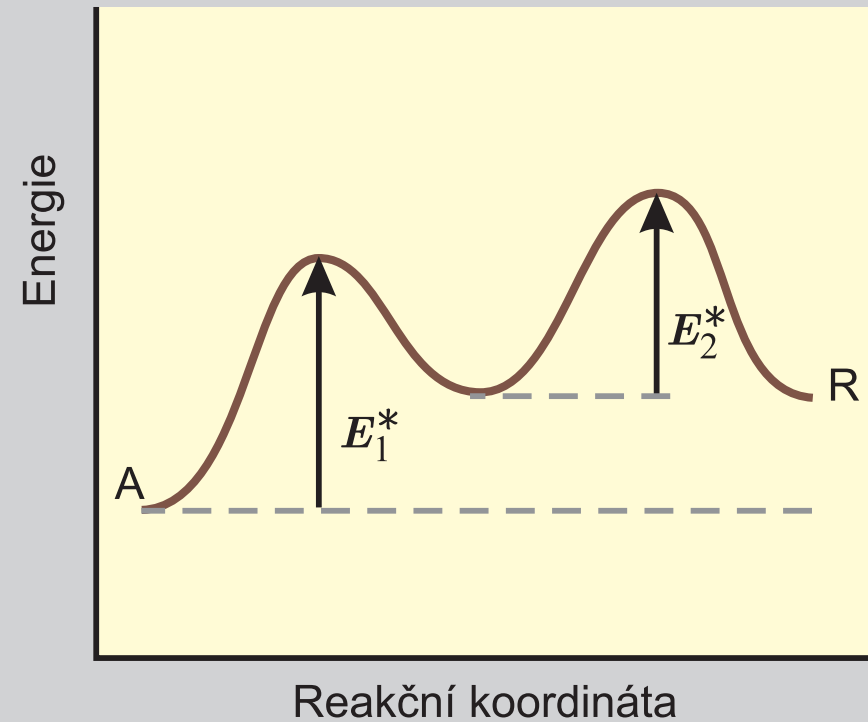
Pravidlo:

1.5–3× na 10 °C

a) nekatalyzovaně



b) s katalyzátorem



- homogenní katalýza
- heterogenní katalýza
- enzymová katalýza

Určování řádu reakce

- integrální metoda: metodou nejmenších čtverců korelujeme 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: $r = kc_A^\alpha c_B^\beta$: $c_B \gg c_A$ (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

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