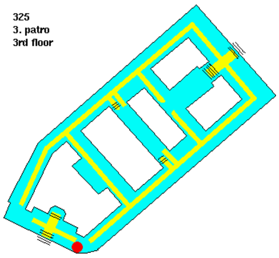
Úvodní info
[firefox file:/home/jiri/www/fch/cz/pomucky/kolafa/N403016.html] 1/16 k01

Jiří Kolafa
Ústav fyzikální chemie
VŠCHT Praha, budova A, místnost 325 (zadním vchodem)
http://www.mapy.cz/s/98vC
jiri.kolafa@vscht.cz
220 444 257



Web předmětu:

- Google: fyzikální a koloidní chemie
- http://ufch.vscht.cz
  ↓
  Studium
  ↓
  Bakalářské předměty
  ↓
  Fyzikální a koloidní chemie → literatura a přednášky
- http://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/kolafa/N403016.html

Chemická kinetika
2/16 k01

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

Chemická kinetika
[show -show/ardioxin -S24 -x-2 -li% -q0] 3/16 k01

Klasifikace reakcí podle

- počtu fází: homogenní
  heterogenní
  enzymatické
- provedení: vsádkový (jednorázový)
  nástřikový (otevřený)
  kontinuální (průtokový)
- podmínek: izotermický – adiabatický
  izobarický – izochorický

Způsob aktivace:

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

Reakční rychlost
4/16 k01

$$0 \to \sum_i \nu_i A_i$$

reaktanty (výchozí látky): $\nu_i < 0$
produkty: $\nu_i > 0$

Rychlost reakce (ξ = rozsah reakce, $[\xi]$ = mol):

$$J = \frac{d\xi}{d\tau} = \frac{1}{\nu_i}\frac{dn_i}{d\tau}$$

Obvykle vztažena na objem (intenzivní veličina):

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

koncentrace:
$c_i = [A_i] = n_i/V$
rozměr:
$\mathrm{mol\,dm^{-3}} = \mathrm{mol/L} = \mathrm{M}$

bezrozměrná (relativní) koncentrace:
$c_i^{rel} = \{A_i\} = c_i/c^{st}$,
též nepřesně $[A_i]$

- r závisí na zápisu reakce:

$$r(2\,A \to A_2) = \tfrac{1}{2} r(A \to \tfrac{1}{2} A_2)$$

Příklad. Peroxid vodíku se katalyticky rozkládá za určitých podmínek rychlostí $d[H_2O_2]/d\tau = -0.02\,\mathrm{mol\,L^{-1}\,min^{-1}}$. Určete rychlost reakce

$$2\,H_2O_2 \to 2\,H_2O + O_2$$

$0.01\,\mathrm{mol\,L^{-1}\,min^{-1}}$

Kinetická (rychlostní) rovnice
5/16 k01

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

Obecně: $r = f(c_A, c_B, \dots, T)$

Často vyhovuje: $r = k(T)\, c_A^{\alpha} c_B^{\beta} \cdots$

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

Rozměr(k) = $(\mathrm{mol\,dm^{-3}})^{1-n}\mathrm{s}^{-1}$
Často se používají bezrozměrné $c_i^{rel} = c_i/c^{st}$, pak rozměr(k) = s^{-1}

Poločas reakce: c_A (zvolené látky) klesne na polovinu

$$c_A(\tau_{1/2}) = \frac{c_A(0)}{2}$$

Střední doba života: (angl. *lifetime*): $\tau = \int_0^\infty \tau' r\,d\tau' / \int_0^\infty r\,d\tau'$

Formální kinetika homogenních reakcí: bilance
6/16 k01

$$0 \to \sum_i \nu_i A_i$$

Konstantní objem: bilance v koncentracích ($x = x(\tau) = \xi/V$):

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

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

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

Platí $0 \le \alpha \le 1$

Příklad. Nitryl fluorid vzniká v plynné fázi reakcí

$$2\,NO_2(g) + F_2(g) \to 2\,NO_2F(g)$$

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, $[NO_2]_0$ a $[F_2]_0$, a rychlostní konstantu, k.

$$\frac{dx}{d\tau} = -\frac{d[F_2]}{d\tau} = -\frac{1}{2}\frac{d[NO_2]}{d\tau} = \frac{1}{2}\frac{d[NO_2F]}{d\tau} = k([NO_2]_0 - 2x)([F_2]_0 - x)$$

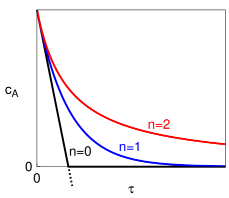
Reakce A → P
[plot/kinnd.sh] 7/16 k01

Kinetická rovnice:

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -k c_A^n \quad \text{pro } c_A > 0$$
$$= 0 \quad \text{pro } c_A = 0$$

Počáteční podmínka: $c_A(0) = c_{A0}$

Řešení (integrovaný tvar):



n	$c_A(\tau)$	kdy	$\tau_{1/2}$	τ
0	$c_{A0} - k\tau$ 0	$\tau < c_{A0}/k$ $\tau \ge c_{A0}/k$	$\frac{c_{A0}}{2k}$	$\frac{c_{A0}}{2k}$
1	$c_{A0}\,e^{-k\tau}$		$\ln 2/k$	$1/k$
2	$\frac{1}{1/c_{A0} + k\tau}$		$\frac{1}{k c_{A0}}$	∞
$(1,\infty)$	$[c_{A0}^{1-n} - (1-n)k\tau]^{1/(1-n)}$		$\frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k} c_{A0}^{1-n}$	∞
$(-\infty,1)$	$[c_{A0}^{1-n} - (1-n)k\tau]^{1/(1-n)}$ 0	$\tau < c_{A0}^{1-n}/[(1-n)k]$ $\tau \ge c_{A0}^{1-n}/[(1-n)k]$		$\frac{c_{A0}^{1-n}}{(2-n)k}$

Kinetická měření
8/16 k01

- Integrální data: známe hodnoty koncentrací pro řadu časů, $(\tau_1, c_{A,1}), (\tau_2, c_{A,2}), \dots, (\tau_N, c_{A,N})$
- Diferenciální data: známe rychlosti pro řadu časů, $(\tau_1, r_1), (\tau_2, r_2), \dots$
  – v průtočném reaktoru v ustáleném stavu $r_i \propto c_i^{in} - c_i^{out}$
  – počáteční reakční rychlost (necháme zreagovat málo)

symbol „$\propto$“ znamená „je úměrný“

Sledování složení – odebírání vzorků a analýza, příp. po prudkém zchlazení

Sledování složení – pomocí vhodné veličiny (kontinuálně):

- mechanické veličiny:
  (g): manometrie (p), volumetrie (V)
  (l): dilatometrie (ΔV), densitometrie (ρ)
  (s/g): gravimetrie (m)
  (l/g): tlak nasycených par
- optické: spektrofotometrie, refraktometrie (index lomu), polarimetrie (optická otáčivost)
- elektrické: konduktometrie (vodivost), potenciometrie (napětí), polarografie (napětí/proud),
- chromatografie, hmotnostní spektrometrie

Určování řádu a rychlostní konstanty

Příklad pro reakci A → P řídící se rovnicí $dc/d\tau = -kc^n$

- **Fitování** (korelace, regrese): data proložíme **metodou nejmenších čtverců** křivkou integrované kinetické rovnice $c_A = c_A(c_{A0}, k, n; \tau)$

  Minimalizujeme součet čtverců přes 3 neznámé parametry c_{A0}, k, n

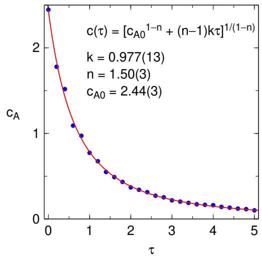
τ / min	c / mol L^{-1}	τ / min	c / mol L^{-1}	τ / min	c / mol L^{-1}	τ / min	c / mol L^{-1}
0.0	2.446	1.4	0.549	2.8	0.253	4.2	0.141
0.2	1.779	1.6	0.489	3.0	0.218	4.4	0.132
0.4	1.518	1.8	0.433	3.2	0.203	4.6	0.121
0.6	1.091	2.0	0.369	3.4	0.188	4.8	0.115
0.8	0.972	2.2	0.341	3.6	0.172	5.0	0.101
1.0	0.773	2.4	0.313	3.8	0.165		
1.2	0.675	2.6	0.272	4.0	0.161		

Matematická formulace:

$$s^2 = \min_{c_{A0},k,n} \frac{1}{N-3} \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{c_A(c_{A0}, k, n; \tau) - c_i}{\sigma_i}\right]^2$$

kde σ_i je standardní chyba[a] konc. $c_{A,i}$ (její odhad); pro velká N pak pak $s^2 = 1$. Neznáme-li σ_i, obv. předpokládáme, že všechny chyby jsou stejné a určíme je z podmínky $s = 1$.

[a] „chyba“ je termín matematické statistiky, v metrologii se používá termín „nejistota“



Nemáme-li počítač se softwarem...

- **Integrální metoda** zkusmo: Pro různé řády n vypočteme rychlostní konstantu z dvojic $c(\tau_1), c(\tau_2)$, pro rovnici A → P:

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

- **Diferenciální metoda**: známe rychlosti ve dvou časech (nebo pro různá počáteční složení)

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

- **Izolační metoda** (Ostwald):

$$r = kc_A^\alpha c_B^\beta: \ c_B \gg c_A \text{ (přebytek B)} \Rightarrow r = k' c_A^\alpha$$

Příklad (předchozí data):

τ_1	τ_2	$n = 1$	$n = 2$	$n = 1.5$
0	1	1.152	0.885	0.996
1	2	0.739	1.416	1.018
2	3	0.526	1.877	0.991
3	4	0.303	1.624	0.701
4	5	0.466	3.690	1.309

v nouzi – derivace přibližně:

$$r(0.2) \approx [c(0) - c(0.4)]/0.4\,\text{min} = 2.32\,\text{mol L}^{-1}\,\text{min}^{-1}$$

$$r(1.2) \approx [c(0.8) - c(1.6)]/0.8\,\text{min} = 0.604\,\text{mol L}^{-1}\,\text{min}^{-1}$$

$$\Rightarrow n \approx \frac{\ln(2.32/0.604)}{\ln(1.779/0.675)} = 1.39$$

Následné reakce 1. řádu

$$\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{C}$$

Kinetické rovnice:

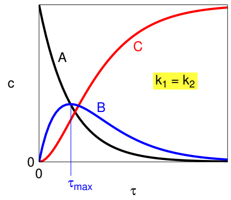
$$\frac{dc_A}{d\tau} = -k_1 c_A$$
$$\frac{dc_B}{d\tau} = k_1 c_A - k_2 c_B$$
$$\frac{dc_C}{d\tau} = k_2 c_B$$

Počáteční podmínky:

$$c_A(0) = c_{A0}, \ c_B(0) = 0, \ c_C(0) = 0$$

Řešení:

$$c_A = c_{A0} e^{-k_1 \tau}$$
$$c_B = \frac{k_1}{k_2 - k_1} c_{A0} \left[e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau}\right] \text{ pro } k_1 \neq k_2$$
$$= k_1 c_{A0} \tau e^{-k_1 \tau} \text{ pro } k_1 = k_2$$
$$c_C = c_{A0} - c_A - c_B$$



Max. koncentrace:

$$\tau_{max} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2} \text{ pro } k_1 \neq k_2$$
$$= 1/k_1 \text{ pro } k_1 = k_2$$

- radioaktivní rozpad
- farmakokinetika:
  k_1 = absorpční konstanta
  k_2 = eliminační konstanta

Poločas: $\tau_{1/2} = \ln(2)/k$

průchod žaludkem $\tau_{1/2} \approx \frac{1}{2}$ h

Použití ve farmakokinetice

Distribuční objem V_d je objem vody, ve kterém by se muselo léčivo rozpustit, aby bylo dosaženo jeho stejné koncentrace jako v krevní plazmě.

$$V_d = \frac{\text{hmotnost léku}}{\text{hm. konc. v plazmě}}$$

Často se udává na kg hmotnosti pacienta:

$$V_d = \frac{\text{hmotnost léku}}{\text{(hm. konc. v plazmě)} \times \text{(hm. pacienta)}}$$

objem	V_d/(L kg^{-1})	
voda celkem	0.6	děti více, starci méně
z toho intracelulární	0.4	
extracelulární	0.2	
krev celkem	0.08	
z toho plazma	0.04–0.05	

- Lék dobře rozpustný ve vodě + proniká buněčnými stěnami + na nic se neváže ⇒ $V_d \approx 0.6\,\text{L kg}^{-1}$.
- Váže-li se lék na něco, může se V_d lišit (může být i větší než 0.6 L kg^{-1})
- Pokud lék pomalu proniká např. buněčnou membránou, nutno zlepšit model (více kompartmentů)

Použití ve farmakokinetice

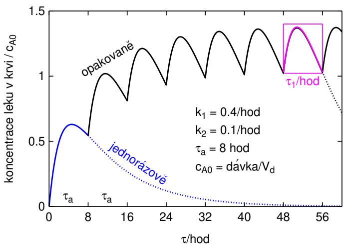
Zjednodušení:

- jeden kompartment, vstřebávání s absorpční konstantou k_1, eliminace s eliminační konstantou k_2
- kinetiky 1. řádu (jiné možnosti: 0. řád, Michaelis–Mentenová)
- „Počáteční“ hm. konc.:

$$c_{A0} = \frac{\text{hmotnost léku}}{\text{hmotnost pacienta} \times V_d}$$

Jednorázové podání
viz „následné reakce“

Opakované podání
k-krát v intervalu τ_a
(v časech 0, τ_a, $2\tau_a$, ... $(k-1)\tau_a$)



Po mnoha cyklech (∞ řada) pro $\tau_1 = \tau - (k-1)\tau_a$ = čas od posledního podání:

$$c_B = \frac{k_1 c_{A0}}{k_2 - k_1} \left[\frac{e^{-k_1 \tau_1}}{1 - e^{-k_1 \tau_a}} - \frac{e^{-k_2 \tau_1}}{1 - e^{-k_2 \tau_a}}\right], k_1 \neq k_2$$
$$= \frac{k_1 c_{A0} e^{-k_1 \tau_1}}{1 - e^{-k_1 \tau_a}} \left[\tau + \frac{\tau_a e^{-k_1 \tau_a}}{1 - e^{-k_1 \tau_a}}\right], k_1 = k_2$$

Boční (paralelní) reakce

Příklad. Rozvětvená reakce, obě reakce prvního řádu

$$\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B}$$
$$\text{A} \xrightarrow{k_2} \text{C}$$

Kinetické rovnice:

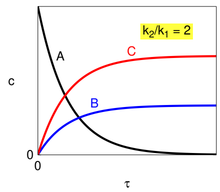
$$\frac{dc_A}{d\tau} = -k_1 c_A - k_2 c_A$$
$$\frac{dc_B}{d\tau} = k_1 c_A$$
$$\frac{dc_C}{d\tau} = k_2 c_A$$

jsou-li obě rovnice stejného řádu, platí Wegscheiderův princip

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

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

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



Varianty: konkurenční (A + B →, A + C →)

Vratné (protisměrné) reakce

Příklad. Obě reakce prvního řádu:

$$\text{A} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \text{B}$$

Kinetická rovnice:

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -k_1 c_A + k_{-1} c_B$$

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

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

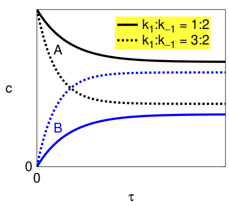
Řešení:

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

Rovnováha:

$$\lim_{\tau \to \infty} c_A = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} c_{A0}$$

Rovnovážná konstanta: $\dfrac{c_B(\infty)}{c_A(\infty)} = \dfrac{k_1}{k_{-1}} = K$



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

Zákon působení aktivních hmot (Guldberg–Waage)

Nechť obě reakce v

$$\text{A} + \text{B} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \text{C} + \text{D}$$

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

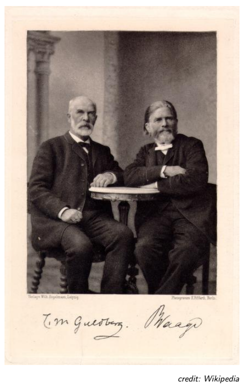
Kinetická rovnice:

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -k_1 c_A c_B + k_{-1} c_C c_D$$

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

$$\frac{c_C c_D}{c_A c_B} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K$$

kde K je rovnovážná konstanta



Pro $\text{A} + \text{B} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \text{C}$ se správným rozměrem: $\frac{c_C c^{st}}{c_A c_B} = \frac{k_1 c^{st}}{k_{-1}} = K$