

## Chemická kinetika

s.1  
m11

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

$V = \text{konst.}$

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

Rychlost reakce:

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

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

## Kinetická (rychlostní) rovnice

s.2  
m11

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

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

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

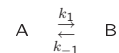
**Poločas reakce:**  $c_A$  (zvolené látky) klesne na polovinu

[xcat octave/vratne.m VRATNE REAKCE]

## Vratné (protisměrné) reakce

s.5  
m11

**Příklad.** Obě reakce prvního řádu:



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:

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

Rovnováha:

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

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

## Kinetická (rychlostní) rovnice

s.2  
m11

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

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

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

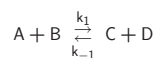
**Poločas reakce:**  $c_A$  (zvolené látky) klesne na polovinu

## Zákon působení aktivních hmot

s.6  
m11

Guldberg-Waage:

Nechť obě reakce v



jsou elementární.

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

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

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

## Následné reakce

[xcat octave/naslr.m NASLEDNE REAKCE]

s.3  
m11

**Příklad.** Dvě následné reakce 1. řádu:



Kinetické rovnice:

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

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

$$\frac{dc_C}{d\tau} = k_2 c_B$$

Řešení pro  $k_1 \neq k_2, c_A(0) = c_{A0}, c_B(0) = 0, c_C(0) = 0$ :

$$c_A = c_{A0} \exp(-k_1 \tau)$$

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

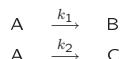
$$c_C = c_{A0} - c_A - c_B = c_{A0} \left[ 1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 \tau) - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 \tau) \right]$$

## Bočné (paralelní) reakce

[xcat octave/bocne.m BOCNE REAKCE]

s.4  
m11

**Příklad.** Reakce jedné výchozí látky na dva produkty, obě prvního řádu



Kinetické rovnice:

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

$$\frac{dc_B}{d\tau} = k_1 c_A$$

$$\frac{dc_C}{d\tau} = k_2 c_A$$

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

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

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

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

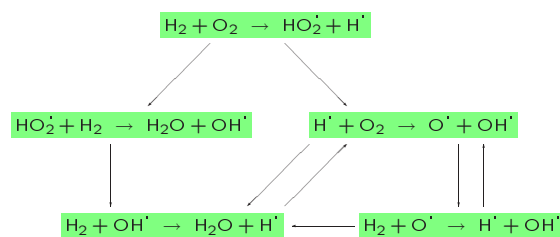
jsou-li obě rovnice stejného řádu, platí Wegscheiderův princip  
 $\frac{c_B}{c_C} = \frac{k_1}{k_2}$

[show show/ardioxin -s-35 -x-2 -ii% -q0]

## Reakční mechanismy

s.7  
m11

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



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

radikál  $A^\cdot$   
aktivovaná molekula  $A^*$   
aktivovaný komplex  $A^\ddagger$

## Reakční mechanismy

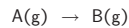
s.8  
m11

Při výpočtu se potřebujeme zbavit neznámých nestálých meziproduktů.

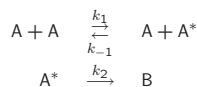
- princip řídicího děje  
hledáme děj, který má rozhodující vliv na rychlost  
– nejrychlejší (např. z bočných reakcí)  
– nejpomalejší (z následných reakcí)
- princip (Bodensteinův) ustáleného (stacionárního) stavu  
koncentrace nestálých meziproduktů rychle nabudou ustálených hodnot, které se již mění jen pomalu  
např.:  $A \xrightarrow{\text{pomalu}} A^* \xrightarrow{\text{rychle}} B, \frac{dc_{A^*}}{d\tau} \approx 0$
- princip předřazené rovnováhy  
je-li součástí řetězce reakcí vratná reakce, můžeme spočítat rovnováhu  
např.:  $\dots \xrightarrow{\text{pomalu}} A + B \xrightleftharpoons[\text{rychle}]{\text{rychle}} C + D \xrightarrow{\text{pomalu}} \dots$

### Lindemannův(-Hinshelwoodův) mechanismus

s.9  
m11



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



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

$$\frac{dc_B}{d\tau} = k_2 \frac{k_1 c_A^2}{k_2 + k_{-1} c_A}$$

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

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

### Homogenní katalýza II

s.13  
m11

$$\frac{dc_{AB}}{d\tau} = -\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{k_1 k_2 c_X}{k_{-1} + k_2 c_B} c_{ACB} = \frac{k_1 k_2 c_X c_0}{k_1 c_A + k_{-1} + k_2 c_B} c_{ACB}$$

●  $k_{-1} \gg k_2 c_B$

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{k_1 k_2 c_X c_0}{k_{-1}} c_{ACB}$$

Druhý řád, AX je meziprodukt Arrheniova typu

Lze také odvodit přímo z principu předřazené rovnováhy,  $K = k_1/k_{-1}$

●  $k_2 c_B \gg k_{-1}$

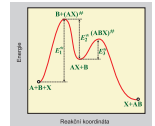
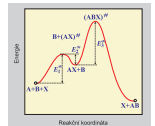
$$\frac{dc_A}{d\tau} = -k_1 c_X c_A$$

První řád, AX je meziprodukt van't Hoffova typu

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

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -k_2 c_X c_B$$

První řád



### Retězové reakce

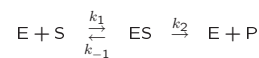
s.10  
m11

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

### Homogenní enzymová katalýza

s.14  
m11

Mechanismus Michaelise a Mentenové



(E = enzym, S = substrát, P = produkt)

● princip ustáleného stavu  $\frac{dc_{ES}}{d\tau} = 0$  (protože  $c_E, c_{ES} \ll c_S$ )

● bilance  $c_E + c_{ES} = c_{E0}$

Eliminujeme  $c_{ES}$  a  $c_E$  a dostaneme

$$\frac{dc_S}{d\tau} = -\frac{dc_P}{d\tau} = -k_1 c_E c_S + k_{-1} c_{ES} = -k_2 \frac{c_{E0} c_S}{K_M + c_S} = -v_{max} \frac{c_S}{K_M + c_S}$$

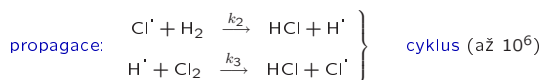
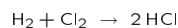
kde  $K_M = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}$  je Michaelisova konstanta a  $v_{max} = k_2 c_{E0}$

●  $c_S \gg K_M \Rightarrow \frac{dc_S}{d\tau} = -v_{max}$  (nulový řád, většina E je ve formě ES)

●  $c_S \ll K_M \Rightarrow \frac{dc_S}{d\tau} = -v_{max} c_S$  (první řád, většina E je ve formě E)

### Retězové reakce – příklad

s.11  
m11



$$\frac{dc_{HCl}}{d\tau} = k_2 c_{Cl^*} c_{H_2} + k_3 c_{H^*} c_{Cl_2} \stackrel{\text{princip ustáleného stavu}}{=} 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} c_{Cl_2}^{1/2} c_{H_2}$$

### Heterogenní katalýza

s.15  
m11

Katalyzátor v pevném skupenství, velký povrch

- difuze
- chemisorpce

Příklad – řídicím dějem je chemisorpce



Nezávislá aktivní centra L, adsorpční rovnováha



... matematicky to samé jako mechanismus Michaelise-Mentenové, tedy

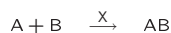
$$\frac{dc_A}{d\tau} = -k_2 \frac{c_{L0} c_A}{K + c_A} = -\frac{dc_B}{d\tau}$$

kde  $K = (k_{-1} + k_2)/k_1 \approx k_{-1}/k_1 = 1/K_{ads}$

$$K_{ads} = \frac{c_{A.L}}{c_A c_L} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

### Homogenní katalýza

s.12  
m11



● princip ustáleného stavu  $\frac{dc_{AX}}{d\tau} = 0$  (protože  $c_X, c_{AX} \ll c_A, c_B$ )

● Obvykle:  $c_{AX} \ll c_X$  tj.  $c_A k_1 \ll k_{-1}$  tj.  $c_X \approx c_{X0}$

kdyby ne, nutno provést bilanci  $c_X + c_{AX} = c_{X0}$  a eliminovat  $c_{AX}$  a  $c_X$

$$\frac{dc_{AB}}{d\tau} = \frac{dc_A}{d\tau} = \frac{k_1 k_2 c_X}{k_{-1} + k_2 c_B} c_{ACB} = \frac{k_1 k_2 c_X c_0}{k_1 c_A + k_{-1} + k_2 c_B} c_{ACB}$$

### Heterogenní katalýza II

s.16  
m11

$k_2 \ll k_{-1}, k_{-1}/k_1 = 1/K_{ads}$ :

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{dc_B}{d\tau} = -k_2 \frac{c_{L0} c_A}{K + c_A} = -k_2 c_{L0} \frac{K_{ads} c_A}{1 + K_{ads} c_A}$$

● malé  $c_A$ :  $\frac{dc_A}{d\tau} = -k_2 K_{ads} c_{L0} c_A$

● velké  $c_A$ :  $\frac{dc_A}{d\tau} = -k_2 c_{L0}$  (nasyčený katalyzátor)

Stupeň pokrytí (nasyčení) katalyzátoru

$$\theta = \frac{c_{A.L}}{c_{L0}} = \frac{K_{ads} c_A}{1 + K_{ads} c_A}$$

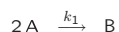
Ize získat z podmínky předrovnováhy a opět máme

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -k_2 c_{A.L} = -k_2 c_{L0} \theta$$

Pozn.: zanedbali jsme vliv difuze – často řídicí děj

**Příklad**s.17  
m11

Látka A dimeruje v plynné fázi (teplota 500 K) na látku B,

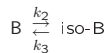


kinetikou druhého řádu

$$\frac{dp_B}{d\tau} = k_1 p_A^2$$

Rychlostní konstanta je  $k_1 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$ .

Látka B pak podléhá vratné reakci



kde  $k_2 = 20 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_3 = 80 \text{ min}^{-1}$ . Vypočtete složení reakční směsi po 5 minutách, je-li na začátku v reaktoru o konstantním objemu látka A o tlaku 100 kPa.

$$p_A = 50 \text{ kPa}, p_B = 20 \text{ kPa}, p_{\text{iso-B}} = 5 \text{ kPa}$$

**Řešení příkladu**s.18  
m11

Z bilance plyne, že

$$\frac{dp_A}{d\tau} = -2 \frac{dp_B}{d\tau} = -2k_1 p_A^2$$

Integrací z toho

$$\frac{1}{p_A} = \frac{1}{p_{A,0}} + 2k_1 \tau$$

Z bilance pak

$$p_B^* = \frac{p_{A,0} - p_A}{2}$$

To ale hned a rychle (protože  $k_2 \gg k_1 p_A$ ) izomeruje. Řešíme proto rovnováhu s  $K = k_2/k_3$  a „počáteční“ koncentrací rovnou  $p_B^*$ :

$$\frac{p_{\text{iso-B}}}{p_B} = K \Rightarrow p_{\text{iso-B}} = p_B^* \frac{K}{1+K}, p_B = p_B^* \frac{1}{1+K}$$

Numericky:  $p_A = 50 \text{ kPa}$ ,  $p_B = 20 \text{ kPa}$ ,  $p_A = 5$ .

Přesně (bez použití principu „předřazené“ rovnováhy) vyjde  $p_B = 20.005 \text{ kPa}$ ,  $p_A = 4.995 \text{ kPa}$ .

**Fotochemické reakce**s.19  
m11

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

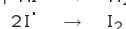
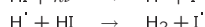
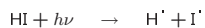
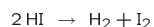
Planckova konstanta:  $h = 6.62607 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

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:



$$\Phi = 2$$

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

0.42 mmol