

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

$V = \text{konst:}$

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

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

Následné reakce

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

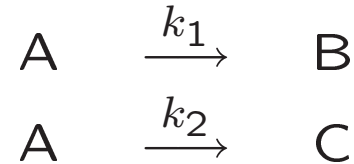
$$c_A = c_{A0} \exp(-k_1 \tau)$$

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

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

Bočné (paralelní) reakce

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



Kinetické rovnice:

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

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

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

jsou-li obě rovnice
stejného řádu, platí
Wegscheiderův princip

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

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

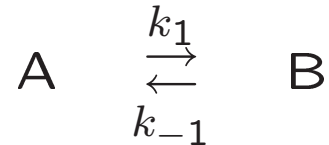
$$c_A = c_{A0} \exp[-(k_1 + k_2)\tau]$$

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

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

Vratné (protisměrné) reakce

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:

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

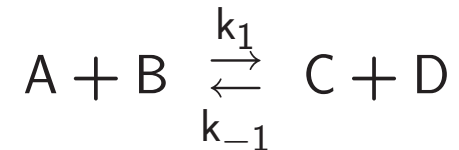
Rovnováha:

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

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

Guldberg-Waage:

Nechť obě reakce v



jsou elementární.

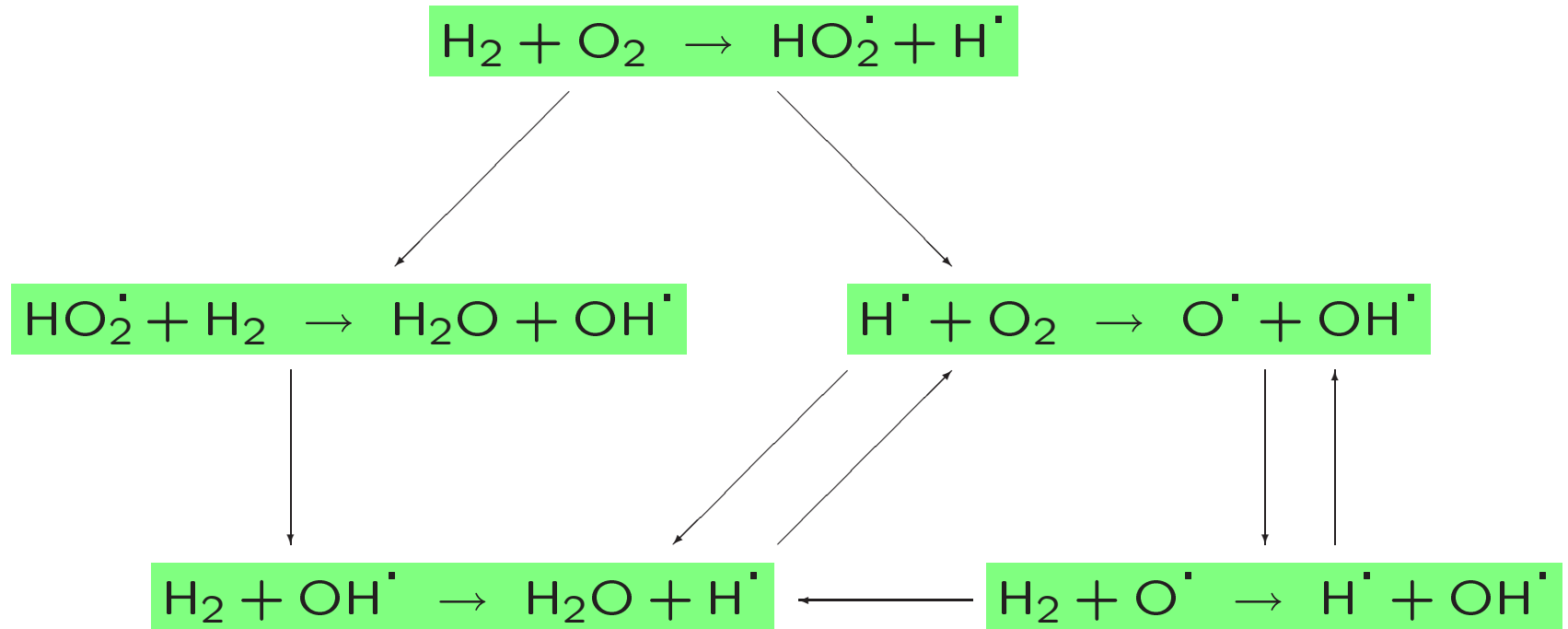
$$\frac{dc_A}{d\tau} = -k_1 c_A c_B + k_{-1} c_C c_D$$

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

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

Reakční mechanismy

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 $\text{A}^\#$

Při výpočtu se potřebujeme zbavit neznámých nestálých meziproductů.

● princip řídicího děje

hledáme děj, který má rozhodující vliv na rychlost

– nejrychlejší (např. z bočných reakcí)

– nejpomalejší (z následných reakcí)

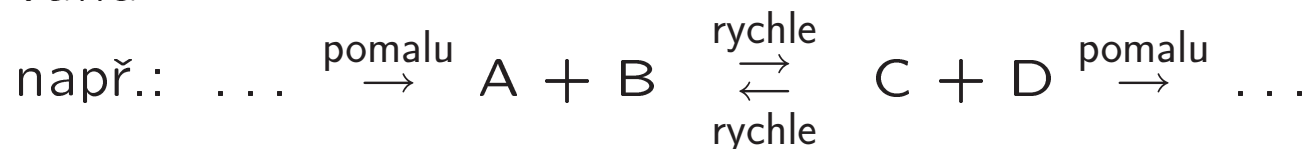
● princip (Bodensteinův) ustáleného (stacionárního) stavu

koncentrace nestálých meziproductů rychle nabudou ustálených hodnot, které se již mění jen pomalu



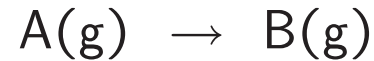
● princip předřazené rovnováhy

je-li součástí řetězce reakcí vratná reakce, můžeme spočítat rovnováhu

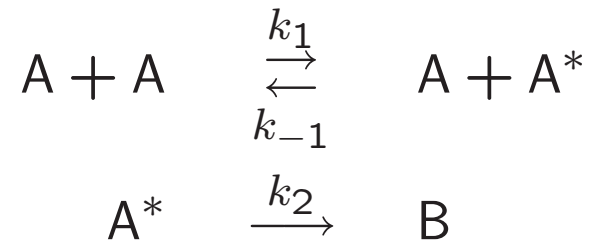


Lindemannův(-Hinshelwoodův) mechanismus

s.9
m11



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



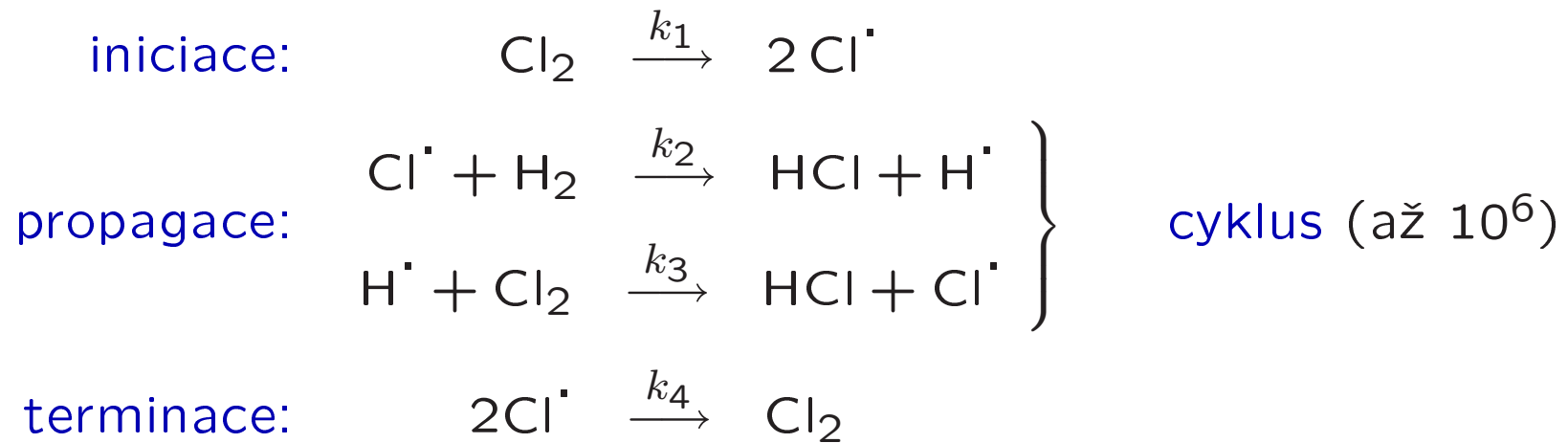
$c_{A^*} \ll c_A \Rightarrow$ stacionární stav $\frac{dc_{A^*}}{d\tau} = 0 \Rightarrow$

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

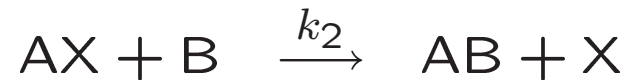
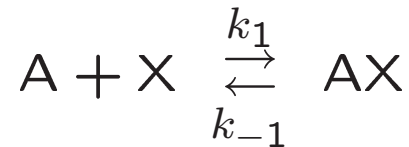
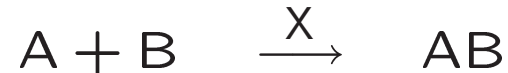
● $k_{-1} c_A \gg k_2$ (běžné tlaky): $\frac{dc_B}{d\tau} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} c_A$ první řád

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

- iniciace (vznik radikálu/ů)
 - 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)
 - náraz na stěnu



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



- princip ustáleného stavu $\frac{dc_{AX}}{d\tau} = 0$ (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

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

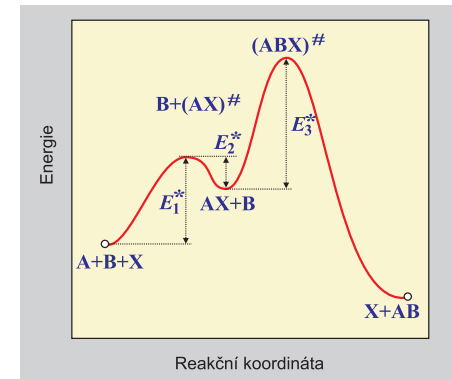
$$\frac{dc_{AB}}{d\tau} = -\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{k_1 k_2 c_X}{k_{-1} + k_2 c_B} c_A c_B = \frac{k_1 k_2 c_X 0}{k_1 c_A + k_{-1} + k_2 c_B} c_A c_B$$

● $k_{-1} \gg k_2 c_B$

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{k_1 k_2 c_X 0}{k_{-1}} c_A c_B$$

Druhý řád, AX je meziprodukt Arrheniova typu

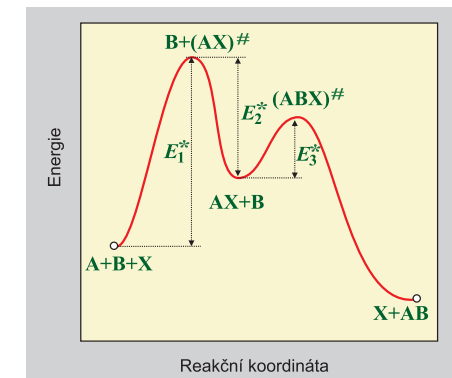
Lze také odvodit přímo z principu předřazené rovnováhy, $K = k_1/k_{-1}$



● $k_2 c_B \gg k_{-1}$

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -k_1 c_X 0 c_A$$

První řád, AX je meziprodukt van't Hoffova typu



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

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -k_2 c_X 0 c_B$$

První řád

Homogenní enzymová katalýza

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

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

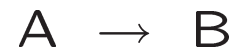
kde $K_M = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}$ je **Michaelisova konstanta** a $v_{\max} = k_2 c_{E0}$

- $c_S \gg K_M \Rightarrow \frac{dc_S}{d\tau} = -v_{\max}$ (nultý 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)

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

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

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

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

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

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

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

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

Stupeň pokrytí (nasyčení) katalyzátoru

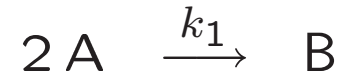
$$\theta = \frac{c_{A.L}}{c_{L0}} = \frac{K_{\text{ads}}c_A}{1 + K_{\text{ads}}c_A}$$

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

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

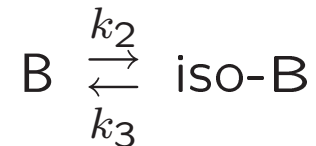


kinetikou druhého řádu

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

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.

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

Z bilance plyne, že

$$\frac{dp_A}{d\tau} = -2\frac{dp_B}{d\tau} = -2k_1p_A^2$$

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 $k_2 \gg k_1p_A$) izomeruje. Řešíme proto rovnováhu s $K = k_2/k_3$ a „počáteční“ koncentrací rovnou p_B^* :

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

Numericky: $p_A = 50$ kPa, $p_B = 20$ kPa, $p_A = 5$.

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

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

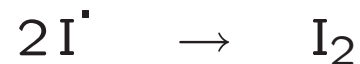
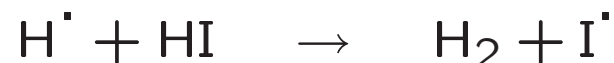
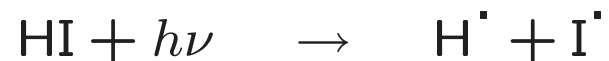
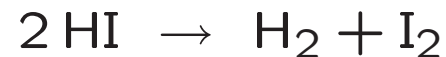
Planckova konstanta: $h = 6.62607 \cdot 10^{-34}$ J s

Kmitočet ν , vlnočet $\tilde{\nu} = 1/\lambda$, vlnová délka λ . 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?