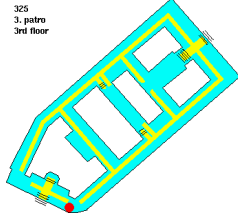


Úvodní info

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 chemie mikrosvětla Q
- <http://ufch.vscht.cz>
- ↓
- Studium
- ↓
- Bakalářské předměty
- ↓ úplně dole
- Fyzikální chemie mikrosvětla → literatura a přednášky



Formální kinetika homogenních reakcí: bilance

$$0 \rightarrow \sum_i \nu_i A_i$$

Konstantní objem: bilance v koncentracích ($x = x(t) = E/V$):

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

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

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

Interval $x \in [0, x_{\max}] \rightarrow \alpha \in [0, 1]$

Směs plynů za $V = \text{konst}$, $T = \text{konst}$: bilance v parciálních tlacích:

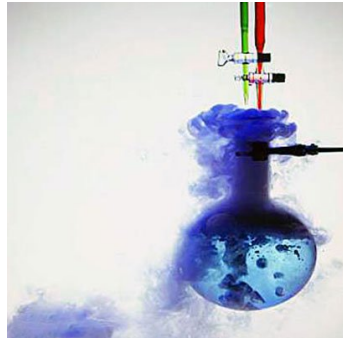
$$p_i = c_i RT$$

Předpokládáme $x(0) = 0$, tedy aspoň jeden produkt má pro $t = 0$ nulovou koncentraci.

Klíčová složka je ta, která první vymizí, rozsah reakce pak označíme x_{\max}

Chemická kinetika

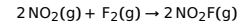
- rychlost reakcí a závislost na podmínkách
- výpočet složení v závislosti na čase
- reakční mechanismy



credit: people.bath.ac.uk/ch3mw/photo3.gif

Příklad

Nitryl fluorid vzniká v plynné fázi reakcí



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, $[\text{NO}_2]_0$ a $[\text{F}_2]_0$, a rychlostní konstantu, k .

| i | $c_i(0)$ | $c_i(t)$ |
|-----------------------|-------------------|------------------------|
| NO_2 | $[\text{NO}_2]_0$ | $[\text{NO}_2]_0 - 2x$ |
| F_2 | $[\text{F}_2]_0$ | $[\text{F}_2]_0 - x$ |
| NO_2F | 0 | $2x$ |

Kinetická rovnice:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d[\text{F}_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2\text{F}]}{dt} = k[\text{NO}_2][\text{F}_2] = k([\text{NO}_2]_0 - 2x)([\text{F}_2]_0 - x)$$

= obyčejná diferenciální rovnice 1. řádu s počáteční podmínkou $x = 0$ pro $t = 0$

- Jindy může být vhodné místo $x(t)$ integrovat rovnici pro $c_i(t)$

Chemická kinetika – názvosloví

Klasifikace reakcí podle

- počtu fází: homogenní, heterogenní, enzymatické
- provedení: vsádkový (jednorázový), nástříkový (otevřený), kontinuální (průtokový)
- podmíněk: izotermický – adiabatický, izobarický – izochorický
- rovnice: jednoduché (izolované) – 1 rovnice, složitě (simultánní)

Způsob aktivity:

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

Poločas a střední doba života

Používané nejčastěji u (soustav) reakcí prvního řádu, předpokládáme $c_A(\infty) = 0$. Pokud by tomu tak nebylo, pracujeme s rozdílem $c_A(t) - c_A(\infty)$.

Poločas reakce: c_A (zvolené látky) klesne na polovinu (*half-time*)

$$c_A(t_{1/2}) = \frac{c_A(0)}{2} = \frac{c_{A0}}{2}$$

Střední doba života: (angl. *lifetime*):

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} t r(t) dt}{\int_0^{\infty} r(t) dt}$$

Pozn.: $\int_0^{\infty} r(t) dt = \xi_{\max}/V = c_{A0}$

Pro reakci 1. řádu $A \rightarrow P$:

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

$$\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = - \int_0^t k dt'$$

$$\ln \left(\frac{c_A}{c_{A0}} \right) = -[k t]_0^t$$

$$\ln \frac{c_A}{c_{A0}} = -k t \Rightarrow c_A = c_{A0} e^{-k t}$$

Poločas:

$$\ln \frac{c_{A0}/2}{c_{A0}} = -k t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

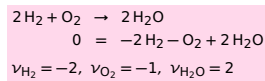
Střední doba života:

$$\tau = \int_0^{\infty} t c_{A0} k e^{-k t} dt / \int_0^{\infty} c_{A0} k e^{-k t} dt = \frac{1}{k}$$

Reakční rychlost

Obecný zápis reakce:

$$0 = \sum_{i=1}^k \nu_i A_i$$



reaktanty: $\nu_i < 0$, produkty: $\nu_i > 0$

Rychlost reakce, ξ = rozsah reakce (*extent of reaction*), $[\xi] = \text{mol}$:

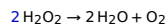
$$J = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$$

Obvykle vztažena na objem \Rightarrow koncentrace $c_i = [A_i] = n_i/V$, rozměr: $\text{mol dm}^{-3} = \text{mol/L} = \text{M}$

Příklad. Peroxid vodíku se katalyticky rozkládá za určitých podmínek rychlostí $d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = -0.02 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Určete rychlost reakce

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

● r závisí na zápisu reakce:

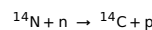


$$r(2 \text{A} \rightarrow \text{A}_2) = \frac{1}{2} r(\text{A} \rightarrow \frac{1}{2} \text{A}_2)$$

$$r = \frac{1}{-2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = 0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Úkázka: radiouhlíková (radiokarbonová) metoda

^{14}C vzniká reakcí



kde neutrony vznikají z dopadajícího kosmického záření. Koncentrace ^{14}C je přibližně konstantní (ale: fosilní paliva / atomové výbuchy a Chernobyl)

Analýza:

- $\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{Li}} \text{Li}_2\text{C}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$, Liquid Scintillation Counting
- Accelerator Mass Spectrometry (AMS)

Zpřesnění:

- Kalibrace pomocí letokruhů stromů
- Korekce na izotopové složení: $^{14}\text{C}, ^{13}\text{C}, ^{12}\text{C}$, C_3 vs. C_4 rostliny

Příklad. Aktivita vzorku benzenu s ^{14}C (metoda LSC) získaného z lebky je 0.30 Bq, aktivita vzorku získaného stejným způsobem ze starého pařezu (strom zasažen r. 1800) je 1.20 Bq. Jak stará je lebka? $t_{1/2}(^{14}\text{C}) = 5730 \text{ a}$.

1 a (annus) = 1 rok. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a IUGS (International Union of Geological Sciences) doporučují:

$$1 \text{ a} = 31556925.445 \text{ s (tropický rok 2000)}$$

$$r(t_1)/r(t_2) = c(t_1)/c(t_2)$$

$$c(t)/c_0 = 0.30/1.20 = 0.25 = e^{-k t}$$

$$k = \ln 2/t_{1/2} = \ln 2/5730 \text{ a} = 0.000121 \text{ a}^{-1}$$

$$t = -\ln(c(t)/c_0)/k = 11460 \text{ a} \quad (2 \text{ poločasy})$$

Celkem: $11460 + 2021 - 1800 = 11681 \approx 12$ tisíc let

Kinetická (rychlostní) rovnice

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

Obecně:

$$r = f(c_A, c_B, \dots, T) \quad \text{příklad: } r = \frac{k_1 c_A}{k_{-1} + k_2 c_B}$$

Často vyhovuje:

$$r = k(T) c_A^\alpha c_B^\beta \dots \quad \text{příklad: } r = k c_{\text{H}_2} \sqrt{c_{\text{Cl}_2}} \quad (n = 3/2)$$

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

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

$$r = k c^n \quad \text{M s}^{-1} = \text{M}^{1-n} \text{s}^{-1} \cdot \text{M}^n$$

Rozměr(k) reakce 1. řádu: s^{-1}

Pozor, občas se používají bezrozměrné $c_i^{\text{rel}} = c_i/c^{\text{st}}$, pak rozměr(k) = s^{-1}

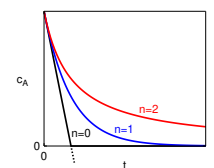
Reakce $A \rightarrow P$ n -tého řádu

Kinetická rovnice:

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

Počáteční podmínka: $c_A(0) = c_{A0}$, budeme řešit pro $c_A(t)$

Řešení (integrovaný tvar):



| n | $c_A(t)$ | kdy | $t_{1/2}$ | τ |
|----------------|---|---|---|-------------------------------|
| 0 | $c_{A0} - kt$ 0 | $t < c_{A0}/k$ $t \geq c_{A0}/k$ | $\frac{c_{A0}}{2k}$ | $\frac{c_{A0}}{2k}$ |
| 1 | $c_{A0} e^{-kt}$ | | $\frac{\ln 2}{k}$ | $1/k$ |
| 2 | $\frac{1}{1/c_{A0} + kt}$ | | $\frac{1}{k c_{A0}}$ | ∞ |
| $(1, \infty)$ | $[c_{A0}^{1-n} - (1-n)kt]^{1/(1-n)}$ | | | ∞ |
| $(-\infty, 1)$ | $[c_{A0}^{1-n} - (1-n)kt]^{1/(1-n)}$ 0 | $t < \frac{c_{A0}^{1-n}}{[(1-n)k]}$ $t \geq \frac{c_{A0}^{1-n}}{[(1-n)k]}$ | $\frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k} c_{A0}^{1-n}$ | $\frac{c_{A0}^{1-n}}{(2-n)k}$ |

