

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 mikrosvěta 🔍

● <http://ufch.vscht.cz>



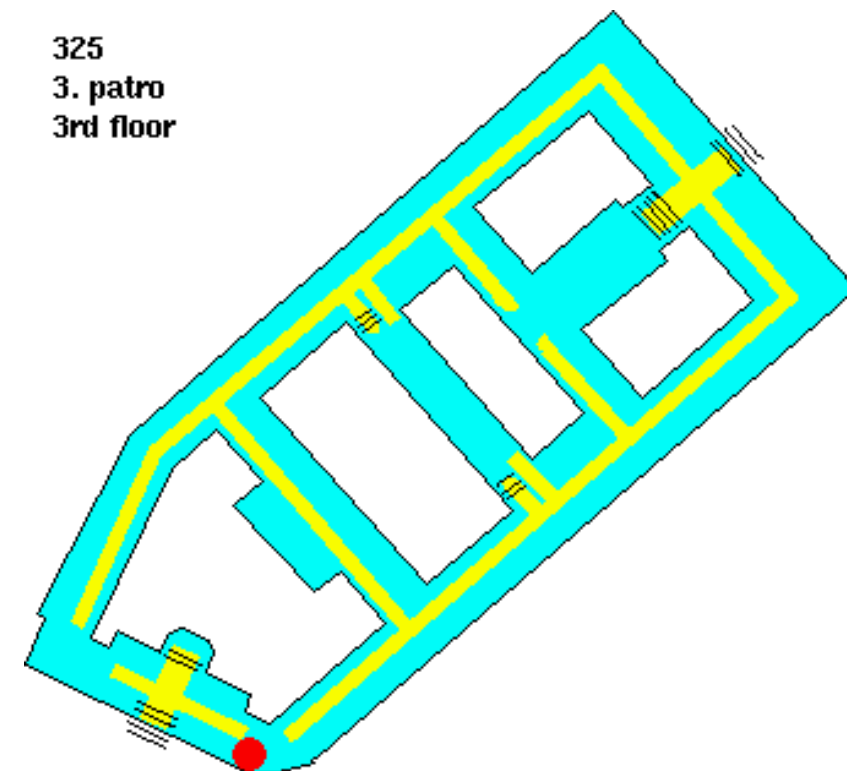
Studium



Bakalářské předměty



Fyzikální chemie mikrosvěta → literatura a přednášky



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



Chemická kinetika – názvosloví

Klasifikace reakcí podle

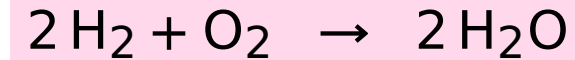
- počtu fází: homogenní
heterogenní
enzymatické
- provedení: vsádkový (jednorázový)
nástríkový (otevřený)
kontinuální (průtokový)
- podmínek: izotermický – adiabatický
izobarický – izochorický
- rovnice: jednoduché (izolované) – 1 rovnice
složitě (simultánní)

Způsob aktivace:

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

Obecný zápis reakce:

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



$$0 = -2 \text{H}_2 - \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$$

$$\nu_{\text{H}_2} = -2, \nu_{\text{O}_2} = -1, \nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2$$

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

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

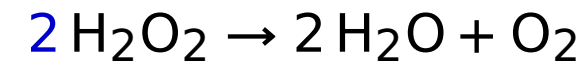
$$J = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$$

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$$

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

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

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



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

● r závisí na zápisu reakce:

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

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

Obecně:

$$r = f(c_A, c_B, \dots, T)$$

příklad: $r = \frac{k_1 c_A}{k_{-1} + k_2 c_B}$

Často vyhovuje:

$$r = k(T) c_A^\alpha c_B^\beta \dots$$

příklad: $r = k c_{\text{H}_2} \sqrt{c_{\text{Cl}_2}}$ ($n = 3/2$)

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

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

$$\text{Rozměr}(k) \text{ reakce 1. řádu: } \text{s}^{-1}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

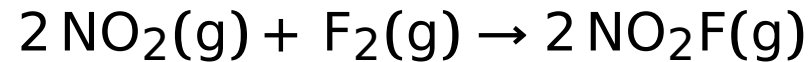
Směs plynů za $V = \text{konst}$, $T = \text{konst}$: bilance v parciálních tlacích:

$$p_i = c_i RT$$

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

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

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 $c_i(t)$

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 (*halftime*)

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

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

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

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

Pro reakci 1. řádu $A \rightarrow P$:

$$\frac{dc_A}{dt} = -kc_A \Rightarrow \frac{dc_A}{c_A} = -kdt$$

$$\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc'_A}{c'_A} = - \int_0^t kdt'$$

$$[\ln c'_A]_{c_{A0}}^{c_A} = -[kt']_0^t$$

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

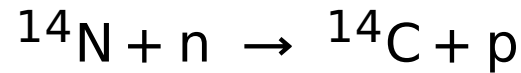
Poločas:

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

Střední doba života:

$$\tau = \int_0^{\infty} tc_{A0}ke^{-kt} dt / \int_0^{\infty} c_{A0}ke^{-kt} dt = \frac{1}{k}$$

^{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:
 $^{14}\text{C}:^{13}\text{C}:^{12}\text{C}$, C3 vs. C4 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? $t_{1/2}(^{14}\text{C}) = 5730$ a.

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

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

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

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

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

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

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

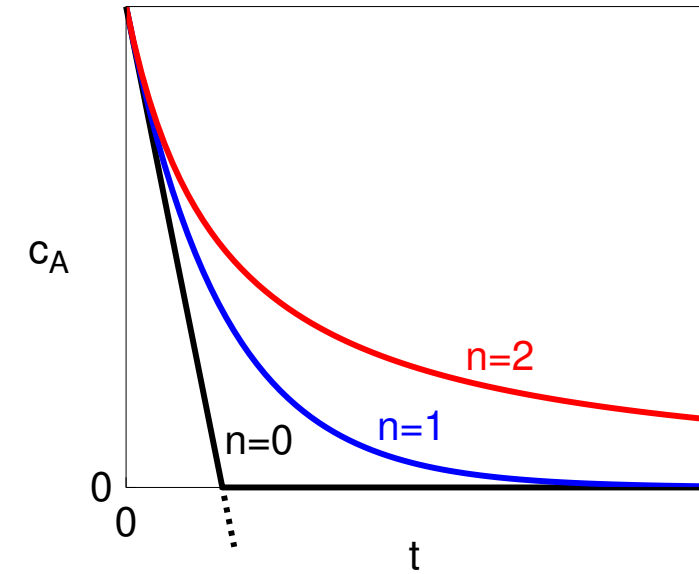
Reakce $A \rightarrow P$ n -tého řádu

Kinetická rovnice:

$$\begin{aligned} \frac{dc_A}{dt} &= -kc_A^n \quad \text{pro } c_A > 0 \\ &= 0 \quad \text{pro } c_A = 0 \end{aligned}$$

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

Řešení (integrováný 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	$c_{A0} e^{-kt}$		$\ln 2/k$	$1/k$
2	$\frac{1}{1/c_{A0} + kt}$		$\frac{1}{kc_{A0}}$	∞
$(1, \infty)$	$[c_{A0}^{1-n} - (1-n)kt]^{1/(1-n)}$			∞
$(-\infty, 1)$	$[c_{A0}^{1-n} - (1-n)kt]^{1/(1-n)}$ 0	$t < c_{A0}^{1-n}/[(1-n)k]$ $t \geq c_{A0}^{1-n}/[(1-n)k]$	$\frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k} c_{A0}^{1-n}$	$\frac{c_{A0}^{1-n}}{(2-n)k}$

Reakce $A + B \rightarrow P$ (prvního řádu k A i B)

Oba dílčí řády $\alpha = \beta = 1$ (celkový řád = 2)

Kinetická rovnice:

$$\frac{dx}{dt} = k c_A c_B = k (c_{A0} - x)(c_{B0} - x)$$

Počáteční podmínka:

$$x(0) = 0 \text{ neboli } c_A(0) = c_{A0}, \quad c_B(0) = c_{B0},$$

Řešení (integrováný tvar):

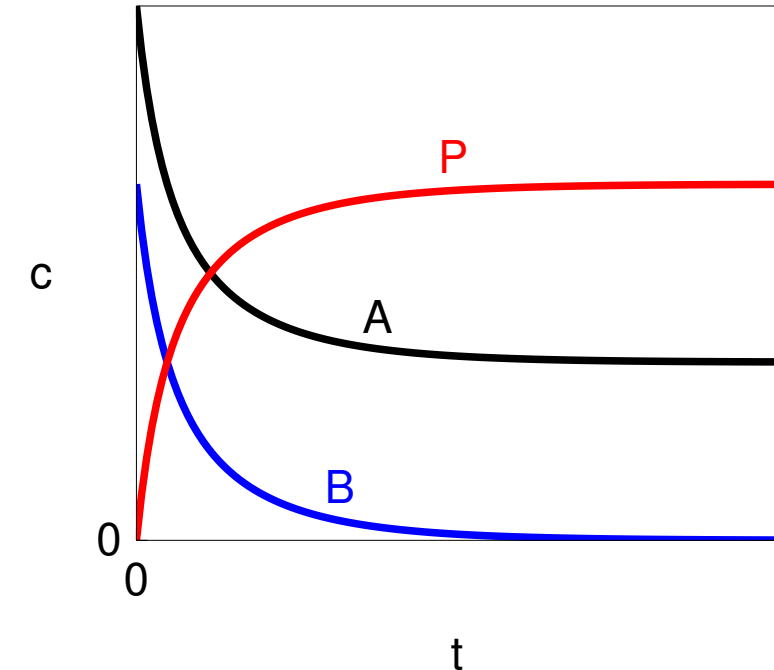
● $c_{A0} = c_{B0}$: viz předchozí strana

● $c_{A0} \neq c_{B0}$: viz následující strana (nebo použijeme software)

$$c_A = (c_{A0} - c_{B0}) \frac{c_{A0} \epsilon}{c_{A0} \epsilon - c_{B0}}$$

$$c_B = (c_{A0} - c_{B0}) \frac{c_{B0}}{c_{A0} \epsilon - c_{B0}}, \quad \text{kde } \epsilon = \exp[(c_{A0} - c_{B0})kt]$$

$$\exp x = e^x$$



Příklad: $\text{NO}_2^-(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Budeme řešit pro $x(t)$. Separace a integrace:

$$\frac{dx}{(c_{A0} - x)(c_{B0} - x)} = k dt \Rightarrow \int_0^x \frac{dx'}{(c_{A0} - x')(c_{B0} - x')} = \int_0^t k dt'$$

Levý integrál řešíme rozkladem na parciální zlomky. Napíšeme

$$\frac{1}{(c_{A0} - x')(c_{B0} - x')} \stackrel{!}{=} \frac{a}{c_{A0} - x'} + \frac{b}{c_{B0} - x'} = \frac{ac_{B0} - ax' + bc_{A0} - bx'}{(c_{A0} - x')(c_{B0} - x')}$$

čítatel $\stackrel{!}{=} 1 \forall x' \Rightarrow -a - b = 0$ a $1 = ac_{B0} + bc_{A0} \Rightarrow a = -b = 1/(c_{B0} - c_{A0})$

Integrujeme (pozor na znaménka: $\int \frac{dx}{1-x} = -\ln(1-x) + C$ pro $x < 1$, viz substituce $y = 1 - x$):

$$\begin{aligned} \int_0^x \frac{dx'}{c_{B0} - c_{A0}} \left(\frac{1}{c_{A0} - x'} - \frac{1}{c_{B0} - x'} \right) &= -\frac{1}{c_{B0} - c_{A0}} [\ln(c_{A0} - x') - \ln(c_{B0} - x')] \Big|_0^x \\ &= \frac{1}{c_{A0} - c_{B0}} \ln \frac{(c_{A0} - x)c_{B0}}{(c_{B0} - x)c_{A0}} \end{aligned}$$

Všimněte si, že $x < c_{A0}$ a $x < c_{B0}$, takže všechny argumenty $\ln()$ jsou kladné.

Pravou stranu zintegrujeme hravě

$$\int_0^t k dt' = kt$$

Porovnáním stran dostaneme vztah, který nám možná spočítat, za jak dlouho dosáhne reagující směs daného rozsahu reakce,

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

Opačný vzorec, tj. koncentrace v závislosti na čase:

$$\exp[(c_{A0} - c_{B0})kt] = \frac{(c_{A0} - x)c_{B0}}{(c_{B0} - x)c_{A0}}$$

$$c_A = (c_{A0} - c_{B0}) \frac{c_{A0}\epsilon}{c_{A0}\epsilon - c_{B0}}$$

$$c_B = (c_{A0} - c_{B0}) \frac{c_{B0}}{c_{A0}\epsilon - c_{B0}}, \quad \text{kde } \epsilon = \exp[(c_{A0} - c_{B0})kt]$$

- Integrální data: známe hodnoty koncentrací pro řadu časů, $(t_1, c_{A,1}), (t_2, c_{A,2}), \dots, (t_N, c_{A,N})$
- Diferenciální data: známe rychlosti pro řadu časů, $(t_1, r_1), (t_2, r_2), \dots$
 - v průtočném reaktoru v ustáleném stavu $r_i \propto c_i^{\text{in}} - c_i^{\text{out}}$
 - 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 $A \rightarrow P$ řídicí se rovnicí $dc/dt = -kc^n$

● **Fitování** (korelace, regrese):

data proložíme **metodou nejmenších čtverců** křivkou integrované kinetické rovnice $c_A = c_A(c_{A0}, k, n; t)$

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

t min	c mol L ⁻¹	t min	c mol L ⁻¹	t min	c mol L ⁻¹	t 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		

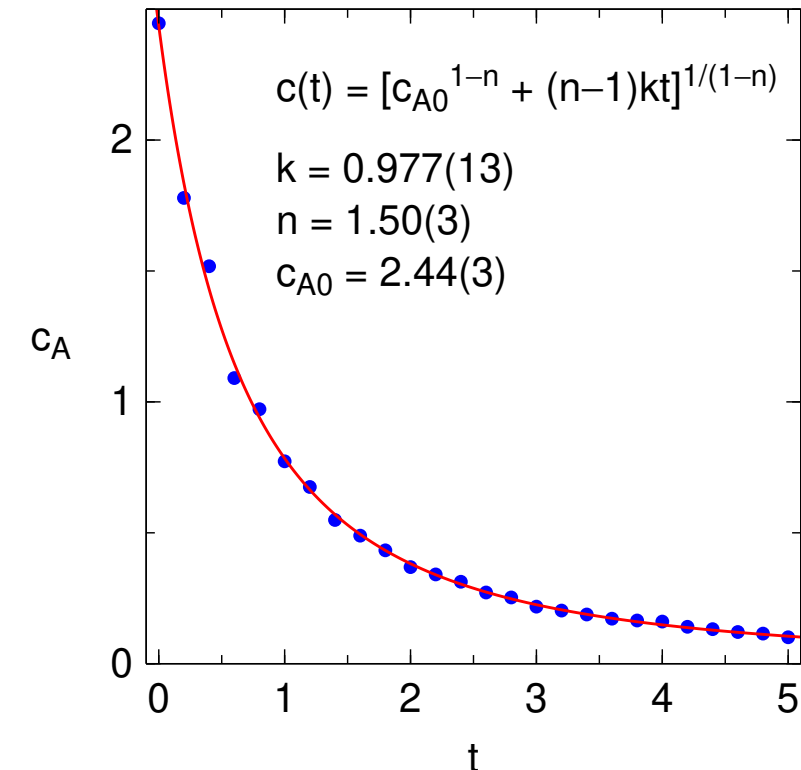
● **Maple:** Statistics[Fit] (funkce, xdata, ydata, proměnná)

Metoda nejmenších čtverců ($N =$ počet bodů):

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

kde σ_i je standardní chyba^a konc. c_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“



- **Integrální metoda** (známe $c(t)$) zkusmo: Pro různé řády n vypočteme rychlostní konstantu z dvojic $c(t_1), c(t_2)$, pro rovnici $A \rightarrow P$:

$$k = \begin{cases} \frac{c_{A1}^{1-n} - c_{A2}^{1-n}}{(n-1)(t_1 - t_2)} & n \neq 1 \\ -\frac{\ln(c_{A1}/c_{A2})}{t_1 - t_2} & n = 1 \end{cases}$$

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

$$r_1 = kc_{A1}^n, \quad r_2 = kc_{A2}^n \Rightarrow r_1/r_2 = (c_{A1}/c_{A2})^n$$

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

- **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):

t_1	t_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



Kinetické rovnice:

$$\begin{aligned} \frac{dc_A}{dt} &= -k_1 c_A \\ \frac{dc_B}{dt} &= k_1 c_A - k_2 c_B \\ \frac{dc_C}{dt} &= k_2 c_B \end{aligned}$$

Počáteční podmínky:

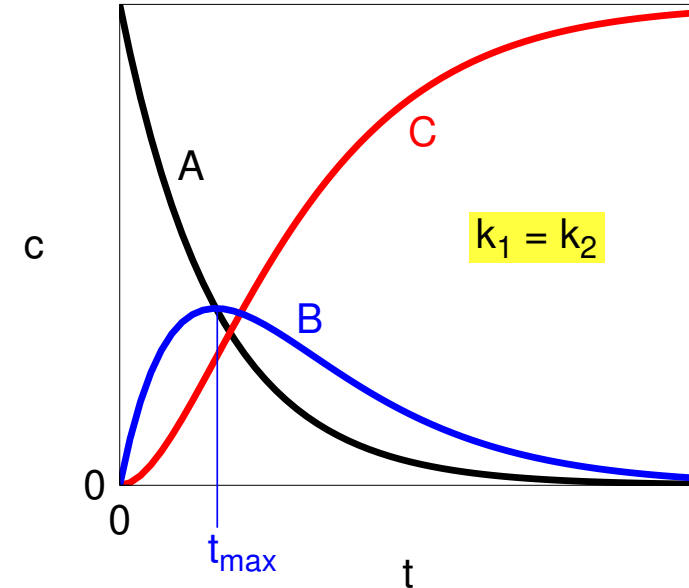
$$c_A(0) = c_{A0}, \quad c_B(0) = 0, \quad c_C(0) = 0$$

Řešení:

$$c_A = c_{A0} e^{-k_1 t}$$

$$\begin{aligned} c_B &= \frac{k_1}{k_2 - k_1} c_{A0} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] \quad \text{pro } k_1 \neq k_2 \\ &= k_1 c_{A0} t e^{-k_1 t} \quad \text{pro } k_1 = k_2 \end{aligned}$$

$$c_C = c_{A0} - c_A - c_B$$



Max. koncentrace:

$$\begin{aligned} t_{\max} &= \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2} \quad \text{pro } k_1 \neq k_2 \\ &= 1/k_1 \quad \text{pro } k_1 = k_2 \end{aligned}$$

● radioaktivní rozpad

● farmakokinetika:

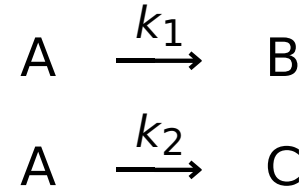
k_1 = absorpční konstanta

k_2 = eliminační konstanta

průchod žaludkem $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \approx \frac{1}{2} h$

Boční (paralelní) reakce

Příklad. Rozvětvená reakce, obě reakce prvního řádu



Kinetické rovnice:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A - k_2 c_A$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_A$$

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

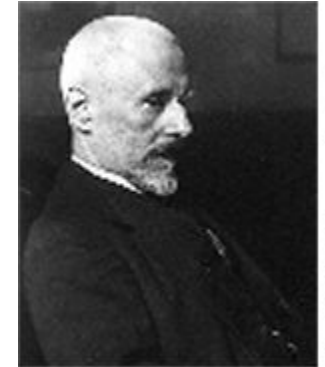
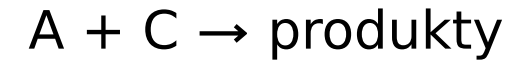
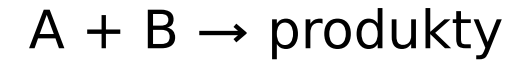
$$c_A = c_{A0} \exp[-(k_1 + k_2)t]$$

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

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

Varianta:

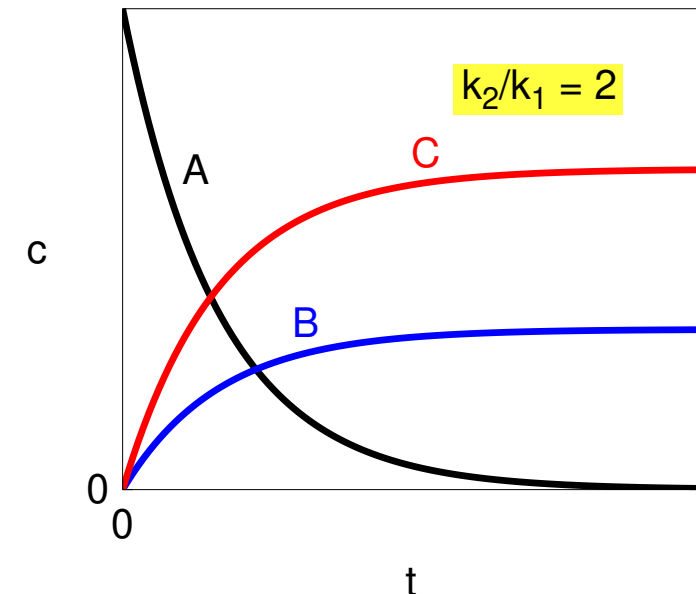
konkurenční reakce



Rudolf Wegscheider
credit: Wikipedia

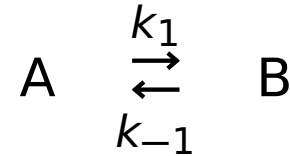
Jsou-li obě rovnice stejného řádu, platí Wegscheiderův princip

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



Vratné (protisměrné) reakce

Příklad. Obě reakce prvního řádu:



Kinetická rovnice:

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

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

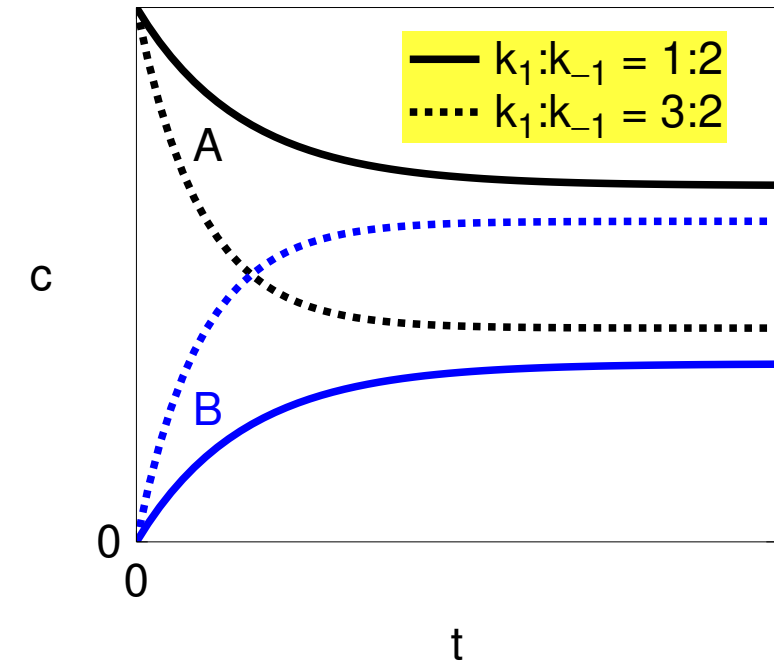
$$c_A + c_B = c_{A0}$$

Řešení:

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

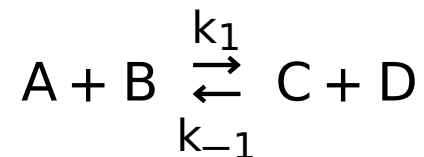
Rovnováha:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} c_A = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} c_{A0} \quad \Rightarrow \quad \text{rovnovážná konstanta: } \frac{c_B(\infty)}{c_A(\infty)} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K$$



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

Necht' obě reakce v



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

Kinetická rovnice:

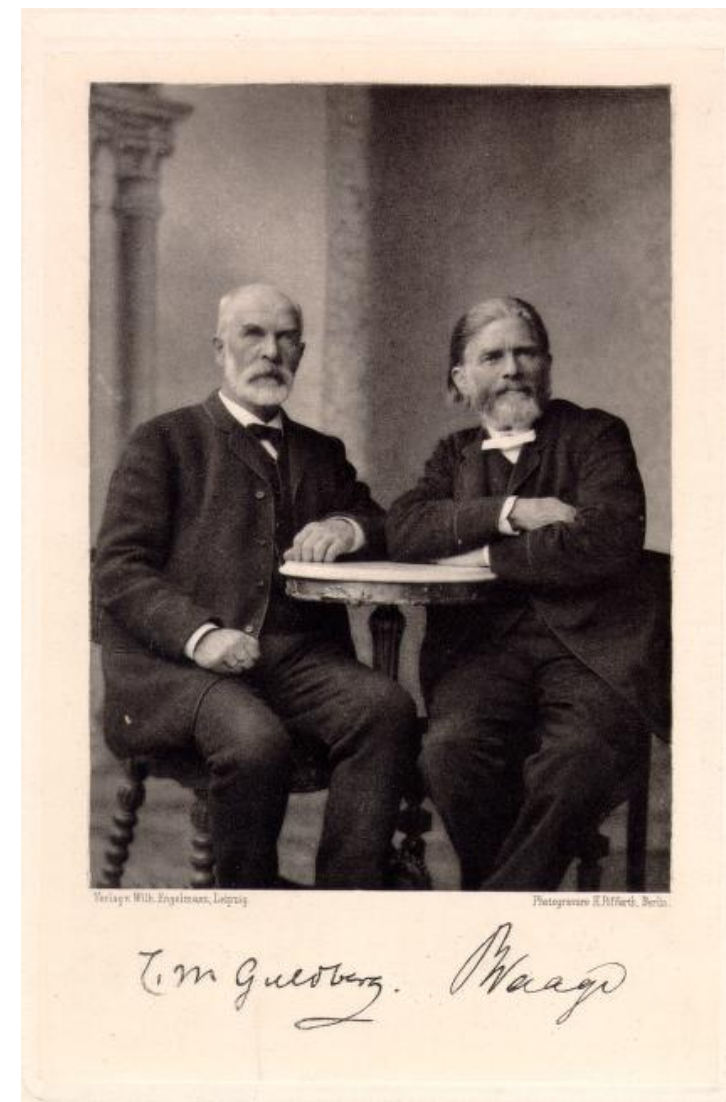
$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A c_B + k_{-1} c_C c_D$$

Rovnováha:

$$\frac{dc_A}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{c_C c_D}{c_A c_B} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K$$

kde K je rovnovážná konstanta

Pro $A + B \begin{array}{c} \xrightarrow{k_1} \\ \xleftarrow{k_{-1}} \end{array} C$ se správným rozměrem: $\frac{c_C^{st}}{c_A c_B} = \frac{k_1 c^{st}}{k_{-1}} = K$



credit: Wikipedia