

Obsah

1	ÚVOD	3
2	HISTORIE KINETIKY	4
3	RYCHLOST REAKCÍ	5
3.1	DEFINICE RYCHLOSTI	5
3.2	RYCHLOSTNÍ ZÁKONY	6
3.3	ŘÁD REAKCE	8
3.3.1	Úvod	8
3.3.2	Příklady rovnic různých řádů.....	8
3.3.3	Reakce, které nemají celkový řád	8
3.3.4	Rychlostní zákon a reakční stechiometrie	9
3.4	RYCHLOSTNÍ KONSTANTA	9
3.4.1	Úvod, definice.....	9
3.4.2	Jednotky.....	9
3.4.3	Na čem závisí rychlostní konstanta	10
3.5	MOLEKULARITA, ELEMENTÁRNÍ REAKCE	10
4	TYPY CHEMICKÝCH REAKCÍ	12
5	KINETIKA IZOLOVANÝCH REAKCÍ	13
5.1	REAKCE 0. ŘÁDU.....	13
5.1.1	Úvod.....	13
5.1.2	Postup integrace.....	14
5.2	REAKCE 1. ŘÁDU.....	14
5.2.1	Úvod.....	14
5.2.2	Příklady reakcí 1. řádu.....	14
5.2.3	Postup integrace.....	17
5.2.4	Poločas života	17
5.2.5	Střední doba života.....	18
5.2.6	Tabulka: Kinetická data pro reakce 1. řádu	19
5.3	REAKCE 2. ŘÁDU.....	19
5.3.1	Reakce typu $A+B \rightarrow$ produkty.....	19
5.3.2	Postup integrace.....	20
5.3.3	Reakce typu $2A \rightarrow$ produkty.....	20
5.3.4	Poločas reakce	21
5.3.5	Ověření integrace.....	22
5.4	REAKCE 3. A VYŠŠÍCH ŘÁDŮ	23
5.4.1	Úvod.....	23
5.4.2	Ověření integrace.....	23
5.5	TABULKA KINETICKÝCH ROVNIC A JEJICH INTEGROVANÝCH FOREM.....	24
5.6	SROVNÁNÍ REAKCÍ 0. 1. A 2. ŘÁDU.....	25
6	STANOVENÍ ŘÁDU REAKCE	26
6.1	INTEGRAČNÍ METODA.....	26
6.2	METODA POLOČASŮ	26
6.3	DIFERENCIÁLNÍ METODA	26
7	KINETIKA SIMULTÁNNÍCH REAKCÍ	28
7.1	VÝZNAM POROZUMĚNÍ KINETICE SIMULTÁNNÍCH REAKCÍ	28
7.2	REAKCE ZVRATNÉ	29
7.2.1	Příklady zvratných reakcí.....	29

7.2.2	<i>Sestavení diferenciální rovnice a její řešení</i>	29
7.2.3	<i>Rovnovážná konstanta reakce</i>	30
7.3	NÁSLEDNÉ REAKCE	31
7.3.1	<i>Příklady následných reakcí</i>	31
7.3.2	<i>Sestavení soustavy diferenciálních rovnic a její řešení</i>	31
7.4	REAKCE BOČNÉ.....	33
7.4.1	<i>Příklady bočných reakcí</i>	33
7.4.2	<i>Sestavení soustavy diferenciálních rovnic a její řešení</i>	33
8	MECHANISMY REAKCÍ	35
8.1	PŘÍKLAD 1) ^[1]	35
8.2	PŘÍKLAD 2.....	36
8.3	PŘÍKLAD 3.....	38
	<i>Řešení:</i>	38
9	TEPLOTNÍ ZÁVISLOST REAKČNÍCH RYCHLOSTÍ	39
10	KATALÝZA	41
11	MATEMATIKA (DIFERENCIÁLNÍ POČET)	42
11.1	DERIVACE	42
11.2	INTEGRÁL.....	42
11.3	DIFERENCIÁLNÍ ROVNICE.....	45
11.3.1	<i>Úvod</i>	45
11.3.2	<i>Řešení diferenciálních rovnic prvního řádu se separovanými proměnnými</i>	45
11.3.3	<i>Příklad</i>	45
12	PŘÍLOHY	47
12.1	JAVA. SCRIPT	47
12.2	OBRÁZKOVÁ PŘÍLOHA	50
13	LITERATURA	55

1 Úvod

Kdo z nás si někdy nepřál zpomalit některé z dějů, jakými je kažení jídel, hoření svíčky, odlupování nátěrové barvy nebo rezavění karoserie auta? A kdo si nepřál urychlit hojení zranění, vaření brambor, tvrdnutí betonu, vzrůst rostlin, rozklad plastů či jiných škodlivých látek v přírodě? Tedy změnit rychlost reakcí, které probíhají rychle na pomalé a urychlit naopak jiné?

Často si ani neuvědomujeme, jak moc jsme chemickými reakcemi obklopeni.

Na jejich začátku jsou reaktanty (též edukty), které vstupují do reakce a spotřebovávají se, a výsledkem jsou produkty, jejichž množství narůstá.

Rychlost těchto změn budeme v tomto textu sledovat. Studium faktorů, které ovlivňují rychlosti reakcí má praktické využití. Umožňuje také proniknout k tomu, co se vlastně v chemické reakci skutečně děje.

Chemická kinetika studuje rychlosti a mechanismy chemických reakcí. Rychlost reakce je měřítkem, jak rychle vznikají produkty a zanikají reagující látky.

Mechanismus reakce je podrobný popis posloupnosti jednotlivých kroků, které se odehrávají na úrovni molekul, vedoucích od reaktantů k produktům. Rovnice chemických reakcí často zanedbávají tyto kroky a ukazují místo toho celkový výsledek reakčního mechanismu. Mnoho nám známým reakčních mechanismů pochází ze studia reakčních rychlostí a jejich ovlivnění různými faktory.

Všeobecně rychlost dané reakce je určena

- (1) vlastnostmi reaktantů,
- (2) koncentrací reaktantů a
- (3) teplotou, při které reakce probíhá.

Navíc může být ovlivněna

- (1) koncentrací látky, která není reaktantem (reakce katalytické) a
- (2) velikostí plochy, na které dochází ke kontaktu reaktantů (reakce heterogenní).

2 Historie kinetiky

Tab. 2.1)^[5]

Tabulka: nejvýznamnější objevy chemické kinetiky

rok	autor	obsah
1850	Wilhelmy	závislost rychlosti na koncentraci
1865	Harcourt a Esson	časové průběhy reakcí
1884	van't Hoff	diferenciální metoda, teplotní závislost
1889	Arrhenius	"Arrheniova rovnice"
1891	Ostwald	teorie katalýzy
1899	Chapman	teorie detonace
1913	Chapman	požadavek rovnoměrnosti (stálosti)
1914	Marzelin	plochy potenciální energie
1917	Trautz; W.C.McC.Lewis	srážková teorie
1918	Nernst	řetězový mechanismus (atomy)
1921	Langmuir	reakce na povrchu
1922	Lindenmann; Christiansen	unimolekulární reakce
1927	Semenov; Hinshelwood	větvené řetězce
1931	Eyring a M.Polanyi	plocha potenciální energie pro $H+H_2$
1934	Rice a Herzfeld	řetězový mechanismus (volné radikály)
1935	Eyring; Evans a M.Polanyi	teorie transitního stavu
1949	Porter a Norrish	blesková fotolýza
1954	Eigen	relaxační metody
1980	J.C.Polanyi	spektroskopie částic v tranzitním stavu
1987	Ahmed H. Zewail	femtochemie

3 Rychlost reakcí

3.1 Definice rychlosti

Chceme-li zkoumat vlivy, které urychlují či zpomalují průběh chemické reakce, musíme napřed definovat veličinu, jejíž hodnoty nás budou informovat o tom, jak rychle probíhá reakce za daných podmínek. Protože v reakční směsi s postupem času ubývá výchozích látek, nabízí se definovat takovou veličinu množstvím výchozích látek, jež ve směsi zreagovaly za jednotku času.

Mějme reakci typu $A+B \rightarrow C$, a okamžité koncentrace jednotlivých složek označme $[A]$, $[B]$, $[C]$. Měřtkem rychlosti reakce je **rychlost tvorby** produktu a **rychlost spotřeby** jedné ze složek (A nebo B). Rychlost spotřeby A je

$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} \text{ a rychlost vzniku C je } v_C = \frac{d[C]}{dt}.$$

Poznámka:

Co znamená výraz $d[A]/dt$?

Chceme-li vyjádřit změnu veličiny v čase, v našem případě koncentrace, můžeme spočítat hodnotu výrazu $\Delta[A]/\Delta t$, který reprezentuje průměrnou rychlost úbytku $[A]$ (podobně ve fyzice značí $\Delta s/\Delta t$ průměrnou rychlost pohybujícího se tělesa).

Pro okamžitou rychlost změny koncentrace (rychlost se v průběhu reakce mění), potřebujeme nové vyjádření (obdobně jako pro okamžitou rychlost pohybu tělesa). Téměř vždy se používá pro tento význam symbolu $d[A]/dt$ (u pohybu tělesa ds/dt). V tomto výrazu dt není (algebraickým) součinem "d" a "t" (dt neznámá d krát t). Výraz d/dt , jako celek, znamená rychlost změny v čase.

Ti z vás, kdo studovali diferenciální počty, vědí že jde o derivaci. Těm, kteří nestudovali stačí, aby si zapamatovali význam d/dt .

(Podrobnější vysvětlení jednotlivých matematických pojmů je v předposlední kapitole 11, a způsob počítání diferenciálních rovnic (rovnice vyjadřující vztah mezi derivacemi funkce a funkcí samotnou), je v odstavcích *Postup integrace*).

Poznámka:

Koncentraci látky A označujeme symbolem $[A]$ (jde o molární koncentraci, vyjádřenou látkovým množstvím v jednotkovém objemu). Počáteční koncentraci dané látky (koncentraci látky na začátku reakce) značíme $[A]_0$, někdy též malým písmenem c_i^0 (kde i značí o jakou látku jde, index 0 označuje počáteční stav).

V tomto případě z reakční stechiometrie vyplývá, že rychlost tvorby C je až na znaménko rovna rychlosti spotřeby A či B, neboť se vznikem jedné molekuly C zaniká jedna molekula A a jedna B.

Pro reakci se složitější stechiometrií, jako $A+2B \rightarrow 3C+D$ je vztah mezi různými rychlostmi složitější. Např.: rychlost tvorby C je 3× větší než rychlost spotřeby A. Přesněji a kompletněji

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt}$$

Nejednoznačnost definice rychlosti obejdeme, definujeme-li **reakční rychlost** vztahem:

$$v = \frac{1}{\nu_J} \frac{d[J]}{dt} \quad (3.1)$$

kde ν_J je stechiometrický koeficient substance J. Pak můžeme používat jedinou rychlost pro celou rovnici.

Poznámka:

Obecný stechiometrický koeficient ν_J považujeme pro výchozí látky za záporný, pro reakční produkty za kladný.

3.2 Rychlostní zákony

Pro reakci obecného typu $A+B \rightarrow C+D$, jež probíhá v homogenní fázi za konstantní teploty, je rychlost přeměny látek A a B na látky X a Y v každém okamžiku reakce přímo úměrná součinu koncentrací dosud nepřeměněných výchozích látek A a B v reakční směsi. Pro rychlost poklesu koncentrace látky A můžeme tedy napsat vztah:

$$v = v_A = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (3.2a)$$

Pro rychlost obecné reakce $aA + bB + cC \rightarrow$ produkty platí obdobně rovnice ve tvaru:

$$v = \left(\frac{v_A}{a} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} \right) = k[A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \quad (3.2b)$$

Tento vztah mezi reakční rychlostí a koncentracemi všech reagujících složek přítomných v úplné chemické rovnici reakce nazýváme **rychlostní zákon** (často též **kinetická rovnice**) reakce. Rychlostní zákon se určuje experimentálně.

Exponenty (α, β, γ) u koncentrací reagujících látek jsou **dílčí řády reakce** vzhledem k dané látce, součet všech exponentů je **celkový řád reakce** (podrobněji v části 3.3)

Koeficient k je **rychlostní konstanta** reakce.

Známe-li rychlostní zákon a hodnotu rychlostní konstanty, můžeme určit rychlost reakce ze složení směsi. Navíc, jak uvidíme dále, při znalosti

rychlostního zákona můžeme stanovit složení reakční směsi v pozdějším stavu reakce.

Rychlostní zákon je důsledkem mechanismu reakce, proto každý správně navržený mechanismus musí být v souladu s platným rychlostním zákonem.

3.3 Řád reakce

3.3.1 Úvod

Exponent u koncentrace složek v rychlostním zákoně se nazývá **dílčí řád reakce** vzhledem k dané složce.

Reakce s rychlostním zákonem (3.2a) $v = k[A][B]$ je prvního řádu pro A a prvního řádu pro B.

Celkový řád reakce je součtem dílčích řádů všech komponent. Reakce s rychlostním zákonem podle (3.2a) je tedy výsledně druhého řádu.

K určení rychlostního zákona a tím i řádu dané reakce nestačí znát jen celkovou chemickou rovnici, musí se v každém jednotlivém případě určit speciálními metodami.

3.3.2 Příklady rovnic různých řádů

Některé reakce mají rychlostní zákon tvaru $v = k[A]^0 \Rightarrow v = k$, tedy vyhovují nultému řádu a mají rychlost nezávislou na koncentraci reaktantů (reakce probíhá tak dlouho, dokud jsou nějaké reaktanty přítomny).

Například katalytický rozklad fosfanu (PH_3) na žhavém wolframu za vysokého tlaku má rychlostní zákon



PH_3 se rozkládá konstantní rychlostí, dokud téměř zcela nevymizí.

Reakce nemusí mít celočíselný celkový řád. Např. zjistíme-li pro reakci rychlostní zákon ve tvaru: $v = k[A]^{1/2}[B]$, pak je polovičního řádu pro A a prvního řádu pro B a 3/2 řádu celkově.

Další příklady jsou v kapitole 3.3.4.

3.3.3 Reakce, které nemají celkový řád

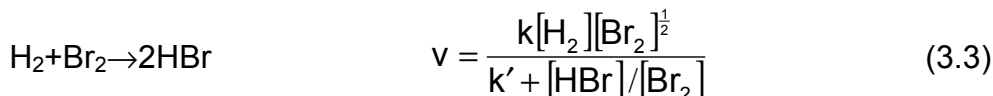
U některých reakcí neumíme vyjádřit její celkový řád (např. u některých reakcí plynů).

Nemůžeme-li rychlostní zákon zapsat ve tvaru:

$$v = k[A]^x[B]^y[C]^z,$$

pak celkový řád nedefinujeme.

Experimentálně stanovený rychlostní zákon je pro reakci:



Třebaže je tato reakce 1. řádu pro H_2 , nemá řád vzhledem k Br_2 a HBr i výsledně.

(Vyjímkou je začátek reakce. V počátečním stadiu po smíšení výchozích látek je poměr $[\text{HBr}]/[\text{Br}_2] \ll k'$ kinetická rovnice se zjednoduší na tvar

$$v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k'} = k_1[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}, \text{ který odpovídá řádu reakce } 3/2)$$

Poznámka:

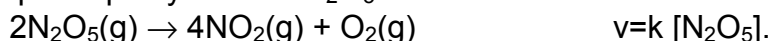
Mechanismus reakce je uveden v kapitole 8 -*Mechanismy reakcí*.

3.3.4 Rychlostní zákon a reakční stechiometrie

Případy, kdy je rychlostní zákon jiný než reakční stechiometrie

Např. reakce vodíku a bromu má velmi jednoduchou stechiometrii, ale její rychlostní zákon (3.3.3) je komplikovaný.

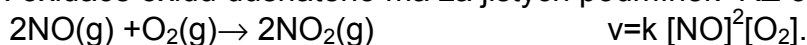
A naopak tepelný rozklad N_2O_5 má RZ:



Tato reakce je 1.řádu.

Případy, kdy rychlostní zákon odráží reakční stechiometrii

Např. oxidace oxidu dusnatého má za jistých podmínek RZ 3. řádu:



Lze obecně říci, že řád reakce musíme zjistit experimentem a že jeho hodnotu může objasnit jen podrobná znalost mechanismu.

3.4 Rychlostní konstanta

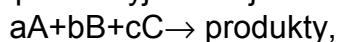
3.4.1 Úvod, definice

Rychlostní konstanta je konstanta vyskytující se ve vztahu mezi rychlostí reakce a okamžitými koncentracemi reagujících látek (v rychlostním zákonu).

Položíme-li všechny koncentrace v kinetické rovnici rovny jedné, pak tato rovnice přejde na tvar: $v=k$. Z toho vidíme, že rychlostní konstanta z kinetické rovnice nám číselně udává, jak rychle by reakce probíhala při jednotkových koncentracích všech výchozích látek v reakci.

3.4.2 Jednotky

Protože však máme několik možností, jak vyjádřit koncentrace látek ($[\text{A}]$, $^1\text{N}_\text{A}$), má rychlostní konstanta pro tutéž reakci různé hodnoty podle toho, jaký způsob vyjádření jsme zvolili. Pro obecnou reakci



probíhající v homogenní fázi, se nejčastěji udává rychlostní konstanta definovaná vztahem:

$$k = \frac{V_{[\text{A}]}}{[\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta [\text{C}]^\gamma}, \text{ jednotky } \text{mol}^{1-(\alpha+\beta+\gamma)} \text{l}^{(\alpha+\beta+\gamma)-1} \text{s}^{-1}.$$

To znamená, že jednotky jsou různé podle toho, jaký má reakce rychlostní zákon.

Můžeme se také setkat s rychlostní konstantou definovanou rovnicí:

$$k_N = \frac{V_{1N[A]}}{1N_A^\alpha 1N_B^\beta 1N_C^\gamma}, \text{ jednotky } m^{3(\alpha+\beta+\gamma)-3} s^{-1}$$

Poznámka:

Co je " $1N_A$ "

$1N_A$ je molekulová koncentrace látky A definovaná vztahem:

$$1N_A = \frac{N_A}{V_s},$$

kde N_A je celkový počet molekul látky A v soustavě a V_s je celkový objem soustavy. (hlavní jednotkou této veličiny je m^{-3}).

Vztah mezi molární koncentrací a koncentrací molekulovou je:

$$1N_A = \frac{N_A}{V_s} = \frac{n_A N}{V_s} = c_A N,$$

kde N je Avogadrova konstanta (počet molekul v množství 1 mol: $6,0225 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

3.4.3 Na čem závisí rychlostní konstanta

Hodnota rychlostní konstanty je závislá na tom, jaké látky reagují a na podmínkách pokusu. Největší vliv na změnu rychlostní konstanty má teplota - se vzrůstající teplotou se hodnota k zvětšuje.

Dalšími faktory, které mají vliv na rychlost reakce, jsou: tlak, rozpouštědlo a přítomnost některých látek, jež se reakcí nezmění. Takové látky nazýváme katalyzátory a o procesu urychlení reakce mluvíme jako o katalýze (kapitola 10).

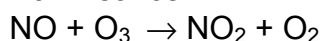
3.5 Molekularita, elementární reakce

Četné chemické reakce nejsou po kinetické stránce právě nejjednodušší, jejich průběh od výchozích látek ke konečným produktům vede přes řadu mezistupňů, odpovídajících jednotlivým dílčím reakčním krokům. Každý takový dílčí krok nazýváme **elementární reakcí**. Složitě reakce se tedy uskutečňují jako sled elementárních reakcí, z nichž každá proběhne jako jediný reakční krok.

Ve starší literatuře se reakce prvního řádu označovaly jako monomolekulární, druhého řádu jako bimolekulární a třetího řádu reakcemi trimolekulárními.

Dnes se pojem **molekularity reakce** vyhrazuje pro označení mechanismu, jímž reakce probíhá.

Zkoumání reakce



ukázalo, že narazí-li molekula NO na molekulu O_3 s dostatečně velkou kinetickou energií, může v této molekule odtrhnout atom kyslíku O, a tím uskuteční reakci. Na této elementární reakci se tedy podílejí dvě molekuly, a proto ji nazýváme **reakcí bimolekulární**.

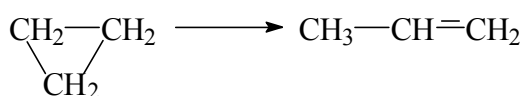
Molekularitu elementární reakce lze definovat jako počet částic výchozích látek, jejichž současná interakce vede k chemické změně. Molekularita musí být tedy celé číslo. Ukázalo se, že je většinou rovna 1, 2 a výjimečně 3. (trimolekulární reakce jsou vzácné, protože srážka více než dvou molekul v jednom okamžiku je velmi nepravděpodobná).

Výborným příkladem monomolekulární reakce je radioaktivní přeměna např.



Každý rozpad se týká pouze jednoho atomu, takže reakce je **monomolekulární** (jde o jadernou reakci a ne chemickou).

Z chemických reakcí jsou monomolekulární izomerace nebo rozklady. Jednou z nejlépe prostudovaných monomolekulárních dějů je izomerace cyklopropanu na propen:



O molekularitě bychom měli mluvit pouze u elementárních reakcí. Pokud reakce probíhá sledem více elementárních reakcí, vztahujeme molekularitu na nejpomalejší krok.

Na závěr ještě znovu zdůrazněme, že reakční řád se týká experimentálně nalezené kinetické rovnice a molekularita se týká mechanismu.

4 Typy chemických reakcí

izolované - probíhá-li v soustavě jedna reakce

simultánní - probíhají-li v soustavě dvě či více reakcí, dále je rozdělujeme na několik typů:

zvratné - dvě protisměrné reakce, které vedou k ustanovení chemické rovnováhy

bočné - vznik dvou či více produktů

následné - vznik meziprojektu, který je výchozí látkou pro další reakci

komplexní - kombinace simultánních reakcí

Reakcí **jednosměrnou** nazýváme takovou reakci, kdy je rovnováha posunuta prakticky zcela na jednu stranu rovnice - k produktům (někdy se používá i názvu přímá).

Při chemické reakci mohou být všechny reagující látky přítomny v jedné fázi - tzv. **homogenní reakce**, nebo ve dvou či více fázích - pak mluvíme o **heterogenních reakcích**.

Ve výkladu reakční kinetiky nám pomůže rozdělení reakce podle řádu reakce.

V následujících kapitolách se budeme zabývat nejprve izolovanými reakcemi nultého až třetího řádu (kapitola 5), a následně simultánními reakcemi (kapitola 6).

5 Kinetika izolovaných reakcí

5.1 Reakce 0. řádu

5.1.1 Úvod

Pro rychlost reakce nultého řádu $A \rightarrow Z$ platí rychlostní zákon:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \quad (5.1)$$

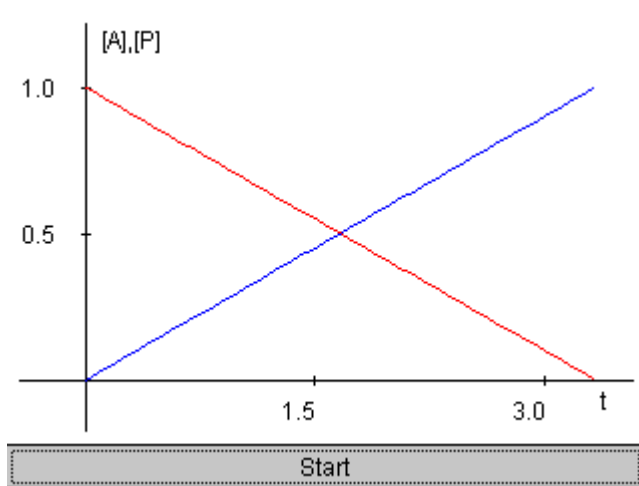
Z této rovnice vidíme, že reakce probíhá konstantní rychlostí, rychlost nezávisí na koncentraci reaguujících látek.

Chceme-li pro reakci získat vztah, který ukazuje, jak ubývá výchozích látek v závislosti na čase, řešíme rovnici (5.1) jako diferenciální. Získané řešení je tvaru:

$$[A] = -kt + [A]_0 \quad (5.2)$$

Rovnice (5.2) nám ukazuje, že v grafu závislosti změny koncentrace A na čase t ($[A]=f(t)$) je průběh reakce 0. řádu zobrazen přímkou protínající osu $[A]$

v bodě $[A]_0$, osu t v bodě $\frac{[A]_0}{k}$ a její směrnice je rovna $-k$.



Obr. 5.1
Závislost koncentrace látky A a
reakčního produktu na čase pro
reakci 0. řádu.
 $[A]_0 = 1 \text{ mmol dm}^{-3}$
 $k = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ l}^{-1} \text{ s}^{-1}$

5.1.2 Postup integrace

Pro integraci separujeme proměnné:

$$-d[A] = kdt$$

Rovnici integrujeme od počáteční koncentrace $[A]_0$ do okamžité koncentrace $[A]$ v čase od $t_0=0$ do t .

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = \int_0^t kdt$$

Integrál levé strany rovnice je: $-[A] \Big|_{[A]_0}^{[A]}$, pravé strany: $kt \Big|_0^t$.

Řešením je tedy vztah

$$[A]_0 - [A] = kt \quad (5.2)$$

5.2 Reakce 1. řádu

5.2.1 Úvod

Reakce prvního řádu jsou charakterizovány tím, že reakční rychlost je za dané teploty přímo úměrná koncentraci (tj. první mocnině koncentrace) pouze jediné výchozí látky, tedy

$$v = \frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (5.3)$$

5.2.2 Příklady reakcí 1. řádu

Tato kinetická rovnice vyhovuje pro řadu rozkladných reakcí vyvolaných vysokou teplotou (např. pro tepelný rozklad oxidu dusičného, dimethyletheru, azomethanu, propylaldehydu, methylethyletheru apod.).

Tyto rozkladné reakce, jež lze vystihnout obecnou rovnicí $A \rightarrow B + C$ byly zpočátku považovány za reakce monomolekulární, ale později se ukázalo, že ve skutečnosti často probíhají složitějším mechanismem, pro který za určitých podmínek vyhovuje kinetická rovnice prvního řádu.

Kinetickou rovnicí prvního řádu můžeme také vystihnout průběh izolovaných bimolekulárních reakcí, pokud je jedna z reagujících složek v takovém nadbytku, že se její koncentrace během reakce prakticky nemění (tzn. konstantní koncentraci této složky zahrneme společně s rychlostní konstantou v novou rychlostní konstantu). Reakční rychlost je pak přímo úměrná měnící se koncentraci jen jediné složky, a proto pro ni vyhovuje kinetická rovnice 1. řádu. (Takovéto reakce se nazývají reakce pseudoprvního řádu.)

Příkladem je hydrolyza esterů ve vodných roztocích za přítomnosti kyseliny, např. $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Odvození závislosti koncentrace výchozí látky na čase řešíme opět integrací. Získáme vztah ve tvaru:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt \quad (5.4)$$

Rovnici (5.4) můžeme dále upravit na:

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (5.5)$$

nebo

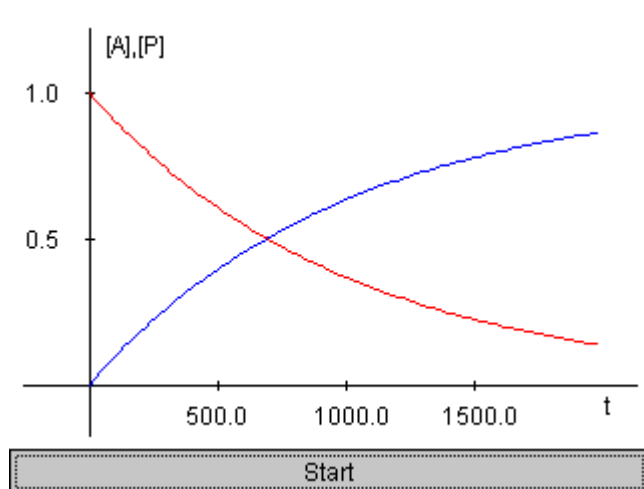
$$\frac{[A]}{[A]_0} = e^{-kt} \quad (5.6)$$

Tyto rovnice jsou integrovanou formou rychlostního zákona.

Graficky můžeme průběh reakce 1. řádu znázornit například zakreslením okamžité koncentrace $[A]$ proti času t . Křivka, kterou takto získáme (Obr. 5.2), je klesající exponenciála, jak také odpovídá rovnici (5.5).

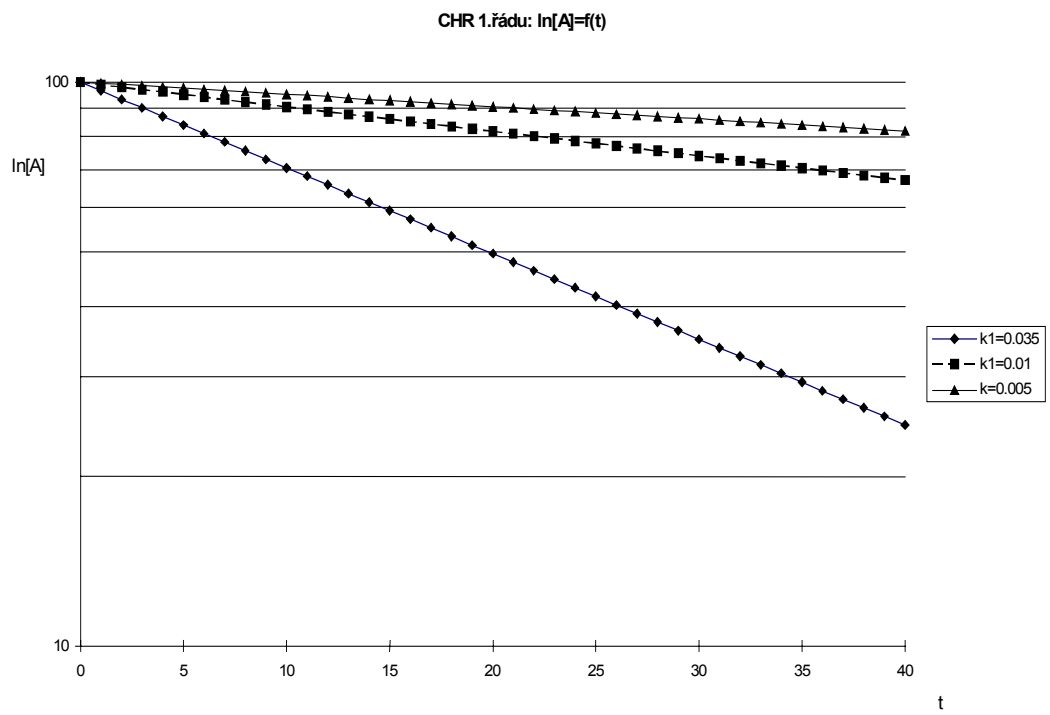
Chceme-li určit rychlostní konstantu, použijeme rovnici (5.4) - v grafu závislosti $\ln([A]/[A]_0)$ na čase je průběh reakce 1. řádu zobrazen přímkou se směrnici $-k$. (obr.5.3).

Příklady rychlostní konstanty určené z experimentálních hodnot jsou v Tab. 5.1.



Obr. 5.2
Závislost koncentrací výchozí látky A a reakčního produktu P na čase pro reakci 1. řádu.
 $[A]_0 = 1 \text{ mmol dm}^{-3}$
 $k = 1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Obr. 5.3



5.2.3 Postup integrace

Rovnici (5.3) upravme na rovnici se separovanými proměnnými

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt, \quad (5.3a)$$

kteřou lze přímo integrovat.

Integrovat můžeme dvojnásobným způsobem:

a) *Nalezením primitivní funkce a následným určením integrační konstanty:*
integrace (5.3a) vede k výrazu

$$-\ln[A] = kt + konst. \quad (5.3b)$$

Integrační konstantu najdeme z okrajových podmínek. Na začátku reakce (v čase $t=0$) platí: $[A] = [A]_0$,

tedy

$$-\ln[A]_0 = konst.$$

Dosazením zpět do rovnice (5.3b) obdržíme:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt \quad (5.4)$$

b) *Použitím určitého integrálu:*

Počáteční koncentrace $[A]$ (při $t=0$) je $[A]_0$ a zapíšeme

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

Protože integrál z $1/x$ je $\ln x$ (koncentrace je vždy kladná), obdržíme rovnici (5.4).

5.2.4 Poločas života

Poločas života $t_{1/2}$ je doba, během níž koncentrace reaktantu klesne na polovinu počáteční hodnoty. Tato doba pro látku A při poklesu z $[A]_0$ na $\frac{1}{2}[A]_0$ v reakci 1. řádu je dána podle rovnice (5.4) jako

$$kt_{1/2} = \ln \left(\frac{[A]_0}{\frac{1}{2}[A]_0} \right) = \ln 2$$

Takže

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (5.6)$$

Z těchto rovnic je zřejmé, že poločas života reakcí 1. řádu nezávisí na počáteční koncentraci, ale jen na velikosti rychlostní konstanty. Tudiž, koncentrace reagující látky A klesne z kterékoliv hodnoty $[A]$ na $1/2[A]$ za stejnou dobu $t_{1/2}$ jako z hodnoty $1/2[A]$ na $1/4[A]$, kde $t_{1/2} = (\ln 2)/k$.
Některé poločasy života uvádí Tab. 5.1.

5.2.5 Střední doba života

Tato veličina představuje nejpravděpodobnější délku trvání života kteréhokoliv reagující částice, přičemž "naděje na dožití se" tohoto věku je pro všechny jedince stejná, i když některý z nich ve skutečnosti zanikne dříve a jiný později.

Střední doba života můžeme tedy definovat jako součet dob existence každé jednotlivé částice, dělený počtem všech částic původně přítomných.

V časovém intervalu t a dt existuje N atomů, jejichž úhrnná doba života v tomto časovém úseku je Ndt . Úhrnnou dobu života všech atomů v době od $t=0$ po $t=\infty$ vystihuje tedy integrál

$$\int_0^{\infty} Ndt,$$

kde N označuje počet částic v jednotkovém objemu: $N = [A] \cdot N_A$. Celkově je tedy střední doba života rovna:

$$t_{stř} = \frac{1}{[A]_0} \int_0^{\infty} Ndt = \frac{1}{[A]_0} \int_0^{\infty} [A]_0 e^{-kt} dt = \frac{1}{k}.$$

Tedy:

$$t_{stř} = \frac{1}{k}.$$

Poznámka:

Integrační vztah pro výše uvedenou rovnici je

$$\int e^{cx} dx = \frac{1}{c} e^{cx}$$

Jak souvisí střední doba života s poločasem života?

$$t_{stř} = \frac{1}{k} = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} = 1,4428 t_{1/2}$$

Pro koncentraci v čase, kdy uplyne střední doby života

$$[A]_{stř} = [A]_0 e^{-kt_{stř}} = [A]_0 e^{-k \frac{1}{k}} = \frac{[A]_0}{e}$$

vyplývá, že střední doba života je doba, za kterou klesne původní počet částic nebo jejich koncentrace na poměrnou hodnotu $1/e$, tj. přibližně na 37%

5.2.6 Tabulka: Kinetická data pro reakce 1. řádu

Tab. 5.1)^[1]

Kinetická data pro reakce 1. řádu

reakce	fáze	teplota/°C	rychlostní konstanta k/s^{-1}	poločas života	$t_{stř}$
$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$	(g)	25	$3,38 \times 10^{-5}$	2,85 h	4,112 h
$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$	Br ₂ (l)	25	$4,27 \times 10^{-5}$	2,25 h	3,246 h
$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3$	(g)	700	$5,46 \times 10^{-4}$	21,2 min	30,59 min

5.3 Reakce 2. řádu

Reakce 2. řádu rozdělme na dva případy:

a) reakce typu $A + B \rightarrow$ produkty, v níž vůči každé ze složek A a B je reakce 1. řádu a pro rychlostní zákon platí:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (5.7)$$

b) reakce typu $2A \rightarrow$ produkty, pro níž má kinetická rovnice tvar:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (5.8)$$

5.3.1 Reakce typu $A+B \rightarrow$ produkty

Reakce 2. řádu, v níž každý z reaktantů A, B má částečný řád 1:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (5.7)$$

Takový rychlostní zákon nemůžeme integrovat, pokud nevíme, jaké jsou vzájemné vztahy mezi koncentracemi látek A a B. Vztah mezi koncentracemi látek A a B vyplývá z hmotné bilance, která je vázána stechiometrií reakce. Pro nejjednodušší stechiometrii $A + B \rightarrow$ produkty, můžeme ověřit integrací rovnice (5.7), že koncentrace splňuje vztah (v čase t po začátku reakce a při počátečních koncentracích eduktů $[A]_0$ a $[B]_0$):

$$kt = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{([B]/[B]_0)}{([A]/[A]_0)} \quad (5.7a)$$

Grafické znázornění koncentračních profilů vidíme na grafu (obr. 5.4).

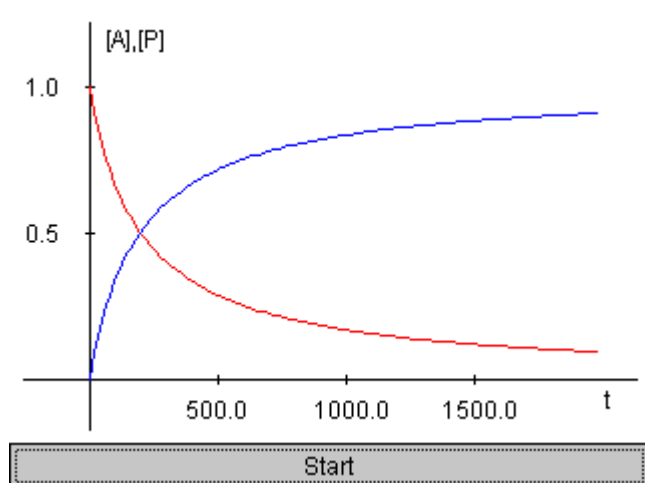
Z rovnice (5.7a) můžeme určit rychlostní konstantu, protože grafická závislost

$\ln \frac{([B]/[B]_0)}{([A]/[A]_0)}$ na čase t je lineární a směrnice této přímky je součin

$k([B]_0 - [A]_0)$ (kde $([B]_0 - [A]_0)$ známe a pro směrnici přímky platí:

$$k = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}.$$

Rovnice (5.7a) určuje i rozměr rychlostní konstanty. Její pravá strana má rozměr převrácené hodnoty koncentrace $[\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}]$ a proto i levá strana rovnice musí mít tentýž rozměr, to je možné jen tehdy, když rychlostní konstanta má rozměr $1/(\text{konc.} \times \text{čas})$, například $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.



Obr. 5.4
Závislost koncentrací výchozí látky A a B a produktu P na čase pro reakci 2. řádu. $[A]_0 = 1 \text{ mmol dm}^{-3}$, $k = 5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Křivky odpovídající obou eduktům (A a B) splývají.

5.3.2 Postup integrace

Z reakční stechiometrie vyplývá, že klesne-li koncentrace látky A na $[A]_0 - x$, klesne koncentrace B na $[B]_0 - x$ (protože každá molekula A, které zreaguje, vyvolá reakci (úbytek) jedné molekuly B). Z toho plyne, že

$$\frac{d[A]}{dt} = -k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

Protože $d[A]/dt = -dx/dt$, je rychlostní zákon

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

Počáteční podmínkou je $x=0$ pro $t=0$, takže požadovaná integrace je v mezích

$$\int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k \int_0^t dt.$$

Integrál pravé strany je prostě kt . Odtud

$$\begin{aligned} kt &= \int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \int_0^x \left\{ \frac{1}{([A]_0 - x)} - \frac{1}{([B]_0 - x)} \right\} dx = \\ &= \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left\{ \ln \left(\frac{[A]_0}{([A]_0 - x)} \right) - \ln \left(\frac{[B]_0}{([B]_0 - x)} \right) \right\} \end{aligned}$$

Výraz zjednodušíme upravením do tvaru (5.7a), kombinací obou logaritmů a položením okamžité koncentrace $[A] = [A]_0 - x$ a $[B] = [B]_0 - x$.

5.3.3 Reakce typu $2A \rightarrow \text{produkty}$

Jsou-li koncentrace výchozích látek v rovnici (5.7) stejné, nebo jde-li o reakci 2. řádu vzhledem k jedné výchozí látce, pak lze psát rovnici

2A → produkty,
pro niž má kinetická rovnice tvar:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (5.8)$$

Integrací této rovnice (kinetická rovnice 2.řádu) dojdeme k

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad (5.8b)$$

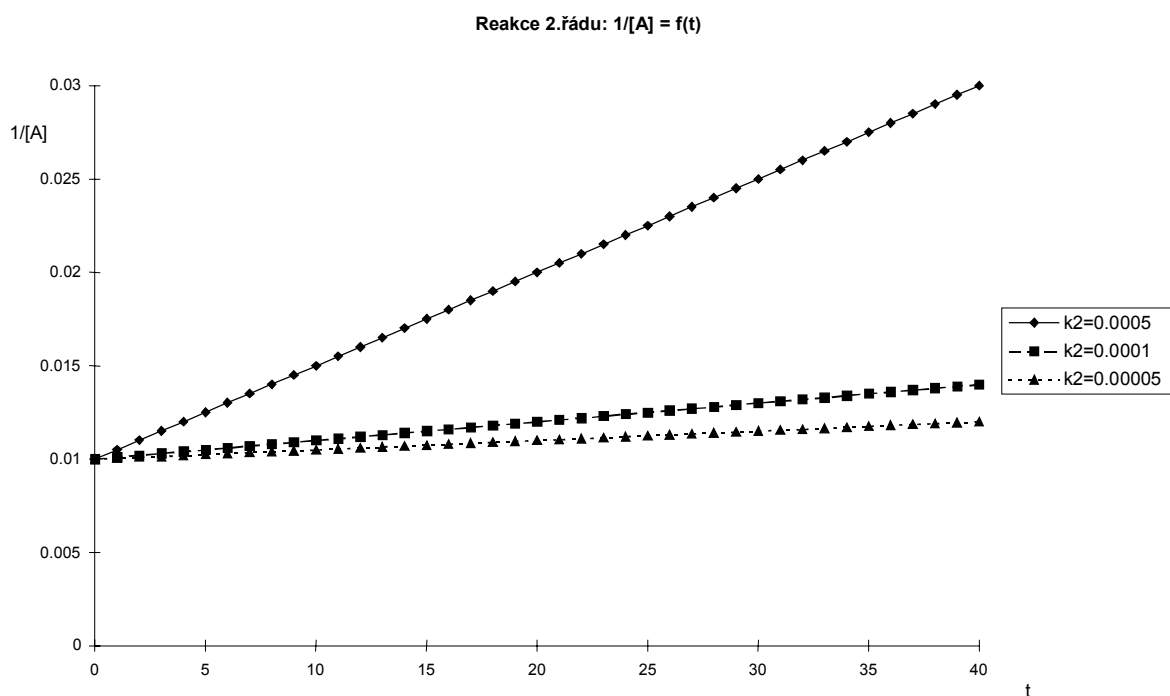
Tento výraz můžeme upravit

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0} \quad (5.8c)$$

K vyhodnocení rychlostní konstanty použijeme rovnici (5.8b):

Grafem závislosti $1/[A]$ na t je zde přímka (Obr. 5.5). Směrnice je k . Rozměr rychlostní konstanty je opět $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Obr. 5.5



Některé rychlostní konstanty zjištěné touto cestou jsou v Tab. 5.2.

Rovnice (5.8c) nám dovoluje určit koncentraci A v libovolném čase po začátku reakce. Říká nám, že koncentrace A se blíží k nule pomaleji než u reakce 1. řádu

5.3.4 Poločas reakce

Dosadíme-li do rovnice (5.8c) za okamžitou koncentraci $[A]=1/2[A]_0$, pak je upravená rovnice vztahem pro poločas reakce

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0},$$

tj. poločas se v případě reakcí 2.řádu mění s počáteční koncentrací. Tato závislost je indikátorem pro reakce 2.řádu. Řečeno jinými slovy, reakce 1. řádu probíhá stejně rychle v koncentrovaném i zředěném roztoku, zatímco u reakce 2. řádu zředění reakci zpomalí.

Mnohé škodlivé látky, které se dostanou negativním působením člověka do přírody, se rozkládají reakcemi 2. řádu. Mohou tedy přetrvávat při nízkých koncentracích po velmi dlouhou dobu, neboť při nízkých koncentracích jsou jejich poločasy dlouhé.

5.3.5 Ověření integrace

Rovnici (5.8) integrujeme po přepsání do tvaru

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = kdt$$

v čase $t=0$ je koncentrace A: $[A]_0$ a v pozdějším čase t : $[A]$
Pak vztah integrujeme následovně

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = k \int_0^t dt$$

Protože integrál $1/x^2$ je $-1/x$, obdržíme hledanou rovnici po dosazení mezí:

$$-\left[-\frac{1}{[A]} \right]_{[A]_0}^{[A]} = k[t]_0^t$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad (5.8b)$$

Tab. 5.2)^[1]

Kinetická data pro reakci 2. řádu

reakce	fáze	teplota/°C	rychlostní konstanta k [l mol ⁻¹ s ⁻¹]
2NOBr → 2NO + Br ₂	g	10	0,80
2I → I ₂	g	23	7 × 10 ⁹
CH ₃ Cl + CH ₃ O ⁻	CH ₃ OH (l)	20	2,29 × 10 ⁻⁶

5.4 Reakce 3. a vyšších řádů

5.4.1 Úvod

Pro reakci n -tého řádu platí například: $v = k[A]^n$ nebo $v = k[A]^r[B]^s$, kde $r+s=n$. Matematické potíže spojené s integrováním kinetických rovnic rostou se vzrůstajícím řádem reakce při obecném poměru koncentrací výchozích látek. Proto se při popisu reakcí n -tého řádu omezíme na stechiometrické složení výchozí směsi. Pak můžeme okamžité koncentrace reagujících látek vyjádřit pomocí jedné z nich (např. A). Pak platí:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad (5.9)$$

Integrací získáme:

$$\frac{1}{n-1} \left[(1/[A])^{(n-1)} - (1/[A]_0)^{(n-1)} \right] = kt,$$

nebo po úpravě:

$$t = \frac{1}{k(n-1)[A]_0^{(n-1)}} \frac{[A]_0^{(n-1)} - [A]^{(n-1)}}{[A]^{(n-1)}}$$

Posledně uvedená rovnice se používá k vyhodnocení rychlostních konstant.

Poločas života odvodíme obdobně jako u reakcí prvního či druhého řádu:

$$\begin{aligned} t_{1/2} &= \frac{1}{k(n-1)[A]_0^{(n-1)}} \frac{[A]_0^{(n-1)} - \left(\frac{1}{2}[A]_0\right)^{(n-1)}}{\left(\frac{1}{2}[A]_0\right)^{(n-1)}} = \frac{1}{k(n-1)[A]_0^{(n-1)}} \frac{[A]_0^{(n-1)} \left(1 - \frac{1}{2^{(n-1)}}\right)}{\left(\frac{1}{2}[A]_0\right)^{(n-1)}} = \\ &= \frac{2^{(n-1)} - 1}{k(n-1)[A]_0^{(n-1)}} \end{aligned}$$

5.4.2 Ověření integrace

Pro reakci obecně n -tého řádu se stechiometrickým složením výchozí směsi platí:

$$-\frac{d[A]}{[A]^n} = kdt$$

Integrací levé strany vypočítáme pro $n \neq 1$ dostaneme:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{1}{[A]^n} d[A] = -\left[\frac{1}{1-n} [A]^{(1-n)} \right]_{[A]_0}^{[A]} = \frac{1}{n-1} \left[\left(\frac{1}{[A]} \right)^{(n-1)} - \left(\frac{1}{[A]_0} \right)^{(n-1)} \right]$$

Proto můžeme psát:

$$\frac{1}{n-1} \left[(1/[A])^{(n-1)} - (1/[A]_0)^{(n-1)} \right] = kt,$$

nebo po úpravě:

$$t = \frac{1}{k(n-1)[A]_0^{(n-1)}} \frac{[A]_0^{(n-1)} - [A]^{(n-1)}}{[A]^{(n-1)}}$$

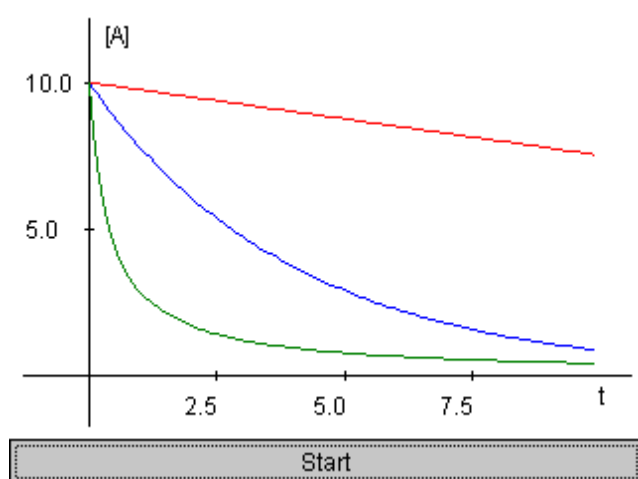
5.5 Tabulka kinetických rovnic a jejich integrovaných forem

Integrované rychlostní zákony pro nejběžnější izolované reakce jsou v následující tabulce (rychlost je vztažena na vznikající produkt).

Tab.5.3)^[1]

řád	reakce	kinetická rovnice	poločas života
0	$A \rightarrow P$	$v = \frac{d[P]}{dt} = k$ $kt = [P]$ pro $0 \leq [P] \leq [A]_0$	$\frac{[A]_0}{2k}$
1	$A \rightarrow P$	$v = k[A]$ $kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - [P]}$	$\frac{\ln 2}{k}$
2	$A \rightarrow P$	$v = k[A]^2$ $kt = \frac{[P]}{[A]_0([A]_0 - [P])}$	$\frac{1}{[A]_0 k}$
	$A + B \rightarrow P$	$v = k[A][B]$ $kt = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - [P])}{[B]_0([A]_0 - [P])}$	
	$A + 2B \rightarrow P$	$v = k[A][B]$ $kt = \frac{1}{[B]_0 - 2[A]_0} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - 2[P])}{[B]_0([A]_0 - [P])}$	
	$A \rightarrow P$ autokatalýza	$v = k[A][P]$ $kt = \frac{1}{[A]_0 + [P]_0} \ln \frac{[A]_0([P]_0 + [P])}{[P]_0([A]_0 - [P])}$	
$n \geq 2$	$A + 2B \rightarrow P$	$v = k[A]^n$ $\frac{1}{1-n} \left[\left(\frac{1}{[A]_0 - [P]} \right)^{(n-1)} - \left(\frac{1}{[A]_0} \right)^{(n-1)} \right] = kt,$	$\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}}$

5.6 Srovnání reakcí 0., 1. a 2. řádu



Obr. 5.6

Závislost změny koncentrací látky A v čase pro reakce 0., 1. a 2. řádu. Počáteční koncentrace $[A]_0$ je stejná: $[A]_0 = 10 \text{ mmol dm}^{-3}$
 $k_0 = 0,0025$
 $k_1 = k_0 \cdot 10^3$
 $k_2 = k_0 \cdot 10^6$

6 Stanovení řádu reakce

6.1 Integrační metoda

Nejjednodušší způsob stanovení reakčního řádu spočívá v tom, že naměřené hodnoty - změnu koncentrace výchozí látky nebo produktu s časem - porovnáme s integrovanými formami kinetických rovnic, uvedenými v předcházejících kapitolách. Porovnání provedeme buď graficky, nebo výpočtem.

Při **grafickém postupu** se podle jednotlivých kinetických rovnic v integrované formě vynášejí určitá funkce koncentrace výchozí látky na čas. U reakcí nultého řádu tak získáme lineární závislost veličiny $[A]_t$ na čas. U reakcí prvního řádu se získá přímka vynesáním závislosti funkce $\log [A]_t$ na čas. U reakcí celkově druhého řádu je lineární závislost $1/[A]_t$ na čas atd. Aby výsledek grafického stanovení byl správný, je třeba sledovat časové změny koncentrace výchozí látky alespoň do jejího zreagování z 80% a získaná závislost musí být v tomto rozsahu přísně lineární.

Počtení provedení integrační metody spočívá v tom, že podle integrovaných rovnic se zkusmo vypočte hodnota rychlostní konstanty pro několik koncentrací látky A v průběhu reakce. Jde-li o jednoduchou reakci, musí být pro některou z použitých rovnic vypočtená hodnota konstanty konstantní a nezávislá na koncentraci látky A. Tato rovnice pak určuje řád reakce.

Integrační metoda je velmi jednoduchá, spolehlivé výsledky se však získají pouze v případech, kdy i měřené reakce jsou jednoduché.

6.2 Metoda poločasů

Stanovení řádu reakce metodou poločasů vychází z platnosti rovnic určujících poločas reakcí různých řádů. U reakce prvního řádu poločas nezávisí na koncentraci výchozí látky. Pro reakce vyšších platí vztah

$$n = 1 + \frac{\log t_{1/2} - \log t'_{1/2}}{\log [A]_0 - \log [A']_0} \quad (6.1)$$

Reakční řád se tedy určí měření poločasu pro dvě rozdílné počáteční koncentrace výchozí látky a spočítá se podle rovnice (6.1). Pokud máme k dispozici dostatek experimentálních údajů k sestavení celé kinetické křivky, můžeme hodnoty potřebné k výpočtu odečíst z grafu. Metoda poločasů umožňuje stanovit i takové hodnoty řádů, které nejsou vyjádřeny celými čísly.

6.3 Diferenciální metoda

Stanovení reakčního řádu diferenciální metodou je založeno na platnosti kinetické rovnice

$$\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad (6.2)$$

Logaritmováním této rovnice získáme vztah

$$\ln\left(-\frac{d[A]}{dt}\right) = \ln k + n \ln[A] \quad (6.3)$$

Z této rovnice plyne, že závislost $\ln(-d[A]/dt)$ na $\ln[A]$ je lineární a směrnice přímky má hodnotu n . Hodnotu $-d[A]/dt$ můžeme určit graficky, tzn. sestrojením tečny ke kinetické křivce (experimentálně určená závislost $[A]$ na t).

Diferenciální metoda umožňuje stanovit reakční řád komplexních reakcí.

7 Kinetika simultánních reakcí

7.1 Význam porozumění kinetice simultánních reakcí

V předcházející kapitole jsme probrali nejjednodušší případy, kdy v soustavě probíhala jen jedna jednosměrná reakce. V chemii se ale častěji setkáváme s chemickým dějem, při kterém zároveň probíhá reakcí více - tzv. simultánní (souběžné) reakce. Simultánní reakce je užitečné rozdělit na **zvratné**, **bočné**, **následné**. Společně s dříve probranými jednosměrnými reakcemi tvoří tyto reakce stavební bloky i velmi složitých reakčních schémat, které chemici studují. Uvedme příklad: dvě látky spolu reagují tak, že vznikají dva meziprodukty, jeden meziprodukt rovnovážně izomerizuje a druhý podléhá přeměně na další meziprodukt, který jednosměrnou reakcí přechází na stabilní produkt. Mnoho průmyslových a laboratorních syntéz užitečných a zajímavých látek, například léčiv a nebo plastů, probíhá mnohostupňovými procesy. Jsou to procesy někdy velmi složité, můžeme jim oprávněně říkat **komplexní**. V těchto procesech není důležité vědět pouze, které látky zanikají a vznikají, ale též jak rychle se to odehrává. To je prospěšné nejenom prakticky pro zmíněné syntézy, ale má to značný význam pro pochopení detailů mechanismu a reaktivity molekuly. Ve světě reagujících molekul, stejně jako v mnoha sportech, je často důležitější nikoliv to, kdo je silnější, nýbrž to, kdo je rychlejší. Chemik pak mluví o kineticky řízených procesech.

K tomu, abychom pochopili složitý celek, je často užitečné porozumět jeho částem, stavebním kamenům. Vraťme se tedy ke stavebním kamenům reakčních schémat. Pokud jim porozumíme, porozumíme celému základu chemické kinetiky.

Udělejme však ještě matematickou poznámku. U jednosměrných reakcí v kapitole 5 jsme viděli, že k podrobnému, kvantitativnímu popisu změn koncentrací v čase potřebujeme u jedné reakce řešit jednu diferenciální rovnici. Máme-li více chemických rovnic, pro každou musíme formulovat její rychlostní zákon, to znamená jednu diferenciální rovnici. Tím vznikají soustavy diferenciálních rovnic. Tyto rovnice nejsou nezávislé, různé rovnice mohou obsahovat koncentrace stejných látek. Je to podobné jako soustava algebraických rovnic o více neznámých, kde řešení jedné rovnice musíme "dosadit" do další rovnice a pak zase do další a je to složitější a ještě složitější... Analytická integrace (nalezení analytického vyjádření funkce koncentrace=f(čas); jako například u jednosměrných reakcí) soustavy diferenciálních rovnic nemusí být dokonce proveditelná. Chemik z toho nemusí mít strach, soustavy diferenciálních rovnic za něj vyřeší hravě počítač, který je řeší numericky a nakonec namaluje třeba barevné křivky, které graficky znázorňují, jak se koncentrace reagujících látek mění v čase. Takové programy jsou i volně dostupné a dokáží integrovat soustavy desítek diferenciálních rovnic. Úloha chemika je však dále nezastupitelná. Jedině chemik, který rozumí

molekulám, totiž dokáže navrhnout chemické reakce, které skutečně probíhají a jenom chemik pak dokáže výsledky integrace použít a vysvětlit.

Nyní tedy probereme základní, jednoduché případy reakcí zvratných, bočných a následných. Půjde nám o pochopení hlavních rysů těchto reakcí a o ukázkou sestavování rychlostních zákonů a integrace příslušných diferenciálních rovnic.

7.2 Reakce zvratné

Probíhá-li reakce od výchozích látek k reakčním produktům a současně od reakčních produktů k výchozím látkám, mluvíme o reakci zvratné. Pro tyto reakce je charakteristické, že po jisté době od začátku reakce se rychlosti protichůdných reakcí navzájem vyrovnají a dojde k ustanovení chemické rovnováhy. Je to stav, ve kterém se průběh reakce zdánlivě zastaví, ve skutečnosti ovšem v soustavě i nadále dochází k přeměnám reaktantů na produkty i k přeměnám produktů na reaktanty, avšak počty těchto přeměn jsou navzájem vyrovnány.

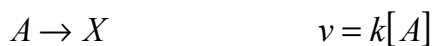
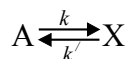
7.2.1 Příklady zvratných reakcí

- Příkladem takovéto reakce je přeměna rhodanidu na thiomocovinu: $\text{NH}_4\text{NCS} \leftrightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CS}$,
- Izomerace acetoctanu ethylnatého z enol-formy na keto-formu: $\text{CH}_3\text{-COH-CH-COOC}_2\text{H}_5 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$
- Hydrolyza esteru nebo zpětná reakce esterifikace: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

První dvě zvratné reakce jsou prvního řádu, třetí je druhého řádu.

7.2.2 Sestavení diferenciální rovnice a její řešení

Využijeme změny složení vázaného podmínkou rovnováhy za předpokladu reakce, v níž z A vzniká X, a obě reakce (přímá i opačná) jsou 1. řádu



Výchozí látka A ubývá při přímé reakci (s rychlostí $k[A]$), zároveň její koncentrace roste při reversní (zpětné) reakci (s rychlostí $k'[X]$). Celková rychlost změny koncentrace A je proto složena ze dvou příspěvků (znaménka příspěvků vyjadřují, zda jde o úbytek nebo nárůst koncentrace)

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'[X]$$

Je-li $[A]_0$ počáteční koncentrace A a počáteční koncentrace X je nulová, pak v každém okamžiku platí $[A] + [X] = [A]_0$. Koncentrace reagujících látek jsou tedy vázány látkovou bilancí. Proto

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'([A]_0 - [A]) = -(k + k')[A] + k'[A]_0$$

Řešení této diferenciální rovnice je

$$[A] = \frac{k' + ke^{-(k+k')t}}{k + k'} [A]_0 \quad (7.1)$$

Odtud lehce odvodíme vztah pro koncentraci látky X

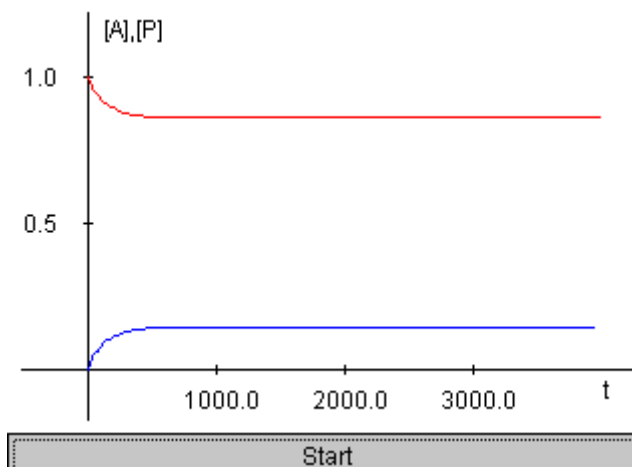
$$[X] = [A]_0 - [A] = [A]_0 - \frac{k' + ke^{-(k+k')t}}{k + k'} [A]_0 = [A]_0 \left| 1 - \frac{k' + ke^{-(k+k')t}}{k + k'} \right| \quad (7.2)$$

Dosadíme-li do rovnic $t \rightarrow \infty$, zjistíme tzv. limitní (rovnovážné) hodnoty - koncentrace látek v rovnováze

$$[A]_\infty = \frac{k'}{k + k'} [A]_0 \quad (7.3)$$

$$[X]_\infty = [A]_0 - [A]_\infty = \frac{k}{k + k'} [A]_0 \quad (7.4)$$

Časová závislost určená touto rovnicí je na obrázku (7.1)



Obr. 7.1

Změna koncentrace eduktu A a produktu P v čase pro zvratnou reakci .

$[A]_0 = 1 \text{ mmol dm}^{-3}$, $k = 0,001 \text{ s}^{-1}$.

Animace změny průběhu reakce při změně rychlostní konstanty k' ($k' \in \langle 1 \cdot 10^{-4}, 6 \cdot 10^{-3} \rangle$)

Grafické vyjádření nám umožní lépe pochopit to, co jsme nyní definovali matematicky:

Vidíme, že okamžité koncentrace obou látek jsou závislé na velikostech rychlostní konstanty. V animovaném obrázku jsme nechali jednu konstantu pevnou (k) a měnili jsme jen druhou (k').

7.2.3 Rovnovážná konstanta reakce

Jestliže se ustanoví rovnováha, je výsledná rychlost reakce nulová, takže platí:

$$k'[X]_\infty - k[A]_\infty = 0$$

Úpravou této rovnice dostaneme:

$$[X]_{\infty} = \frac{k}{k'} [A]_{\infty}.$$

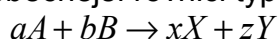
Protože obě rychlostní konstanty pro danou reakci závisí jen na teplotě, je i jejich poměr roven konstantě, kterou nazýváme rovnovážnou konstantou a značíme K.

Platí tedy

$$K = \frac{[X]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{k}{k'} \quad (7.5)$$

Tato rovnice se mylně označuje jako Guldberg-Waagův zákon.

Pro obecnější rovnici typu:



platí podobný vztah:

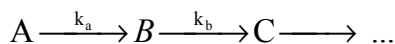
$$K = \frac{[X]^x [Y]^y}{[A]^a [B]^b} = \frac{k}{k'} \quad (7.6)$$

Hodnota rovnovážné konstanty je důležitou charakteristikou zvrtné reakce (*jde o hlavní styčný bod mezi kinetikou a termodynamikou*).

Známe-li rovnovážnou konstantu a můžeme-li změřit jednu z rychlostních konstant zvrtné reakce, pak ostatní obdržíme výpočtem.

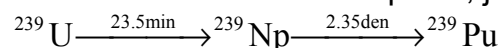
7.3 Následné reakce

Následné reakce jsou takové, které probíhají od výchozích látek k (nestálým) meziproductům, které další reakcí přecházejí na konečné produkty:



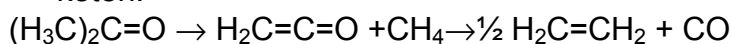
7.3.1 Příklady následných reakcí

- Rozklad radioaktivních prvků, jako



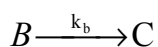
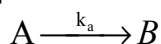
(Nad šipkami jsou poločasy rozpadu)

- Tepelný rozklad acetonu na ethylen a oxid uhelnatý- meziproductem je keten:



7.3.2 Sestavení soustavy diferenciálních rovnic a její řešení

Nejjednodušší následná reakce má jen jeden meziproduct (B) a dílčí reakce jsou prvního řádu.



Časová změna okamžité koncentrace látky A:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_a [A] \quad (7.7)$$

Meziprodukt B vzniká podle první reakce z A (rychlostí $k_a[A]$), ale spotřebovává se podle druhé rovnice na C (s rychlostí $k_b[B]$). Celkovou změnu koncentrace v čase udává tedy vztah:

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_b[B] - k_a[A] \quad (7.8)$$

Produkt C vzniká při rozkladu B

$$\frac{d[C]}{dt} = k_b[B] \quad (7.9)$$

Máme tedy vyřešit soustavu tří diferenciálních rovnic. Jejím řešením jsou tři koncentrační závislosti [A], [B] a [C]. První rovnice obsahuje jen [A] a můžeme ji hned integrovat. Druhá a třetí rovnice obsahuje na víc koncentrace složek, které jsou závislé na koncentraci látky A.

Předpokládáme, že na počátku je přítomna pouze látka A a její koncentrace je $[A]_0$. ($[B]_0=0$ a $[C]_0=0$)

První z reakcí již známe, je to jednosměrná reakce 1. řádu, koncentrace tedy klesá po exponenciále

$$[A] = [A]_0 e^{-k_a t} \quad (7.10)$$

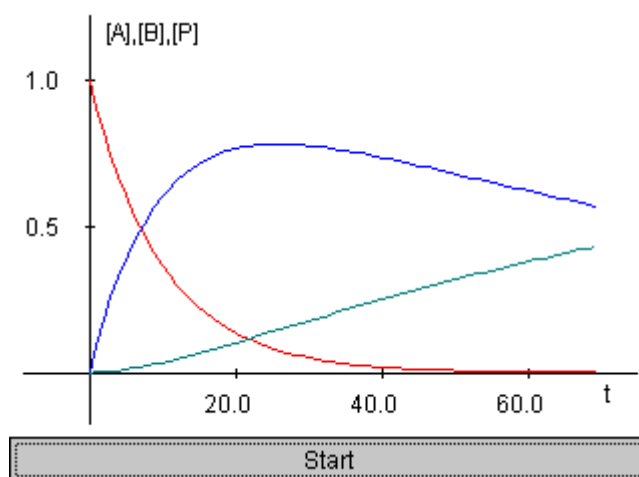
Po substituci do (7.8) a následné integraci je výsledek

$$[B] = \frac{k_a}{k_b - k_a} (e^{-k_a t} - e^{-k_b t}) [A]_0 \quad (7.11)$$

V každém čase je možné provést bilanci látek, platí $[A] + [B] + [C] = [A]_0$

takže poslední diferenciální rovnici (7.9) již nemusíme integrovat (ale mohli bychom, po nahrazení [B] vztahem 7.11) výsledek získáme ihned dosazením

$$[C] = 1 + \frac{k_a e^{-k_b t} - k_b e^{-k_a t}}{k_b - k_a} [A]_0 \quad (7.12)$$



Obr. 7.2

Změna koncentrace látek A a B a produktu P v čase pro následnou reakci

$[A]_0 = 1 \text{ mmol dm}^{-3}$,

$k_b = 0,00052 \text{ s}^{-1}$

Animace změny průběhu reakce při změně rychlostní konstanty k_a (k_a se mění od hodnoty $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ do $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)

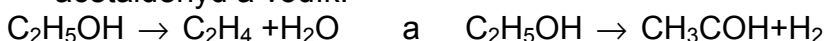
Vidíme, že koncentrace meziproduktu roste do maxima a poté klesá k nule. Koncentrace produktu C roste od nuly a nakonec dosahuje $[A]_0$. Zmenšíme-li dostatečně rychlostní konstantu, reakce nám přechází na jednodušší formu - reakci prvního řádu. Koncentrace meziproduktu je pak nulová.

7.4 Reakce bočné

Reakce, při kterých vznikají současně různé reakční produkty, se nazývají bočné.

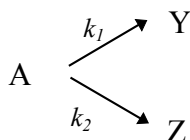
7.4.1 Příklady bočných reakcí

- Při nitraci fenolu vzniknou tři izomery- o-, m-, p- nitrofenol.
- Chlorečnan draselný se při mírném zahřívání rozkládá ve dvou směrech:
 $6\text{KClO}_3 \rightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$ a $3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$
- Rozklad ethanolu na ethylen a vodu, provázený přeměnou ethanolu na acetaldehyd a vodík:



7.4.2 Sestavení soustavy diferenciálních rovnic a její řešení

Nejjednodušším případem bočné reakce je přeměna výchozí látky A na produkt Y, doprovázená současně probíhající přeměnou této látky na produkt Z, přičemž obě reakce jsou jednosměrné prvního řádu :



Pro časový úbytek výchozí látky A platí

$$-(d[A]/dt) = k_1[A] + k_2[A]$$

Tuto rovnici lze upravit na tvar $-(d[A]/[A]) = (k_1 + k_2)dt$, který je obdobný s rovnicí pro reakce prvního řádu (5.3).

Jeho integrací získáme

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) = (k_1 + k_2)t \quad (7.13)$$

Pro časové přírůstky koncentrací reakčních produktů můžeme psát

$$\begin{aligned} d[Y]/dt &= k_1[A], \\ d[Z]/dt &= k_2[A]. \end{aligned} \quad (7.14)$$

Dělením obou rovnic dostaneme

$$d[Y]/d[Z] = k_1/k_2$$

Integrací rovnice, kde látka Y se mění v mezích od $[Y]_0$ do $[Y]$ a látka Z se mění v mezích od $[Z]_0$ do $[Z]$:

$$\int d[Y] = k_1/k_2 \int d[Z]$$

vyjde

$$([Y] - [Y]_0) = ([Z] - [Z]_0)k_1/k_2,$$

což při $[Z]_0 = [Y]_0 = 0$ můžeme zapsat jako

$$\Delta[Y]/\Delta[Z] = k_1/k_2 = \text{konst.}$$

Podle této rovnice platí (tzv. **Wegscheiderův princip**):

Poměr (přírůstků) koncentrací reakčních produktů rozvětvených reakcí stejného řádu nezávisí na čase.

Úpravou rovnice (7.13) získáme:

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

Dosazením do diferenciálních rovnic (7.14) dostaneme:

$$d[Y] = k_1[A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} dt$$

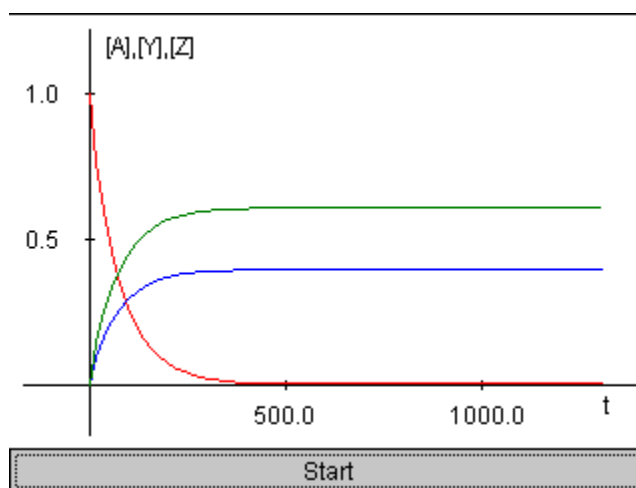
$$d[Z] = k_2[A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} dt$$

a po integraci při počátečních podmínkách $t=0$ a $[Z]_0 = [Y]_0 = 0$ obdržíme:

$$[Y] = \frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_2} \left\{ 1 - \exp[-(k_1 + k_2)t] \right\}$$

$$[Z] = \frac{k_2[A]_0}{k_1 + k_2} \left\{ 1 - \exp[-(k_1 + k_2)t] \right\}$$

V každém okamžiku reakce platí látková bilance: $[A]_0 = [A] + [Y] + [Z]$.



Obr. 7.5

Bočná reakce -závislost koncentrace výchozí látky A a reakčních produktů Y a Z na čase. $[A]_0 = 1 \text{ mmol dm}^{-3}$
 $k_2 = 52 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
 Druhou rychlostní konstantu měníme od $2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ do $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
 Vidíme, že v mezní situaci, kdy jedna z bočných reakcí je mnohem pomalejší než druhá, přechází reakční schéma na

jednoduchou jednosměrnou reakci.

8 Mechanismy reakcí

Na následujících příkladech si vysvětlíme, jak můžeme využít znalost rychlostního zákona k porozumění mechanismu reakce.

Postupujeme následujícím způsobem:

Pro danou chemickou rovnici navrhne reakční mechanismus.

Pak pro navržený mechanismus odvodíme kinetickou rovnici a porovnáme tuto rovnici s experimentálně stanoveným rychlostním zákonem.

Uvedme napřed jeden princip, kterého potom využijeme:

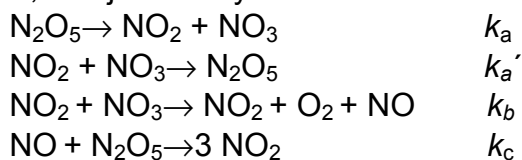
U systému následných reakcí s velmi reaktivními produkty (např. u reakcí, kde jsou volné atomy nebo radikály) se velmi brzy ustaví **stacionární stav** s nízkými, prakticky konstantními koncentracemi reaktivních meziproductů (**stacionární stav**: meziproduct se první reakcí tvoří právě takovou rychlostí, jakou v důsledku druhé reakce zaniká a platí tedy, že změna koncentrace meziproductu je nulová). Předpoklad ustanovení stacionárního stavu se nazývá **Bodensteinův princip**.

8.1 Příklad 1)^[1]

Kinetická rovnice rozkladu oxidu dusičného $2 \text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ byla experimentálně stanovena ve tvaru:

$$v = k[\text{N}_2\text{O}_5].$$

Ověřte, zda je tento rychlostní zákon ve shodě s následujícím mechanismem:



Nejprve vyjádříme rychlosti změn koncentrací pro všechny meziproducty, které se v dané reakci vyskytují. Jejich celková změna koncentrace je rovna nule (na začátku ani po ukončení reakce se nevyskytují).

Meziproducty jsou: NO a NO₃, pro změnu koncentrací platí:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{NO}]}{dt} &= k_b[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_c[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5] \\ \frac{d[\text{NO}_3]}{dt} &= k_a[\text{N}_2\text{O}_5] - k_a'[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_b[\text{NO}_2][\text{NO}_3] \end{aligned}$$

Obě rovnice položíme rovny nule:

$$k_b[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_c[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5] = 0 \quad (8.1)$$

$$k_a[\text{N}_2\text{O}_5] - k'_a[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_b[\text{NO}_2][\text{NO}_3] = 0$$

$$[\text{NO}_2][\text{NO}_3] = \frac{k_a}{k'_a + k_b} [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (8.2)$$

Vyjádříme změnu koncentrace N_2O_5 :

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -k_a[\text{N}_2\text{O}_5] + k'_a[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_c[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5]$$

Dosazením předcházejících rovnic (8.1a2) a úpravou dostaneme

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} &= -k_a[\text{N}_2\text{O}_5] + k'_a \frac{k_a}{k'_a + k_b} [\text{N}_2\text{O}_5] - k_b[\text{NO}_2][\text{NO}_3] = \\ &= -k_a[\text{N}_2\text{O}_5] + k'_a \frac{k_a}{k'_a + k_b} [\text{N}_2\text{O}_5] - k_b \frac{k_a}{k'_a + k_b} [\text{N}_2\text{O}_5] \Rightarrow \\ \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} &= \frac{2k_a k_b}{k'_a + k_b} [\text{N}_2\text{O}_5] \end{aligned}$$

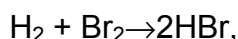
Protože $v(\text{N}_2\text{O}_5) = -2$, je kinetická rovnice ve tvaru:

$$v = k[\text{N}_2\text{O}_5],$$

$$\text{kde } k = \frac{k_a k_b}{k'_a + k_b}$$

8.2 Příklad 2

Experimentální studium reakce



o níž bylo předpokládáno, že probíhá jako jednoduchá reakce druhého řádu, poskytlo výsledky, jež nasvědčovali tomu, že mechanismus hydrogenace bromu je daleko složitější. Bylo zjištěno, že reakční rychlost se řídí touto poměrně složitou kinetickou rovnicí:

$$v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{k' + [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

kde k, k' jsou konstanty. To znamená, že je reakce bržděna vlastním produktem HBr.

Byl vysloven předpoklad, že reakce probíhá řetězovým mechanismem, který se skládá z těchto následných kroků:

Iniciace řetězce



propagace



inhibice



terminace



Reakce je iniciována atomy bromu, jež vznikají tepelnou disociací (8.3). Propagační kroky (8.4) a (8.5) produkují dvě molekuly HBr a regenerují současně atom bromu, který je schopen vstoupit znovu do reakce (8.4) a způsobit cyklické opakování obou propagačních kroků. Zavedením kroku (8.6) je zdůvodněno experimentální skutečností, že bromovodík působí na reakci inhibičně.

Ověření, zda navrhovaný mechanismus reakce je správný:

Předpokládáme, že

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 2k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{Br}_2][\text{H}] + k_4[\text{HBr}][\text{H}] - 2k_5[\text{Br}]^2 = 0$$

a

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{Br}_2][\text{H}] - k_4[\text{HBr}][\text{H}] = 0$$

Jejich řešením dostaneme

$$[\text{Br}] = \frac{k_2}{k_5} [\text{Br}_2]^{1/2}$$

a

$$[\text{H}] = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]}$$

Pro rychlost tvorby bromovodíku z uvedeného schématu plyne

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{Br}_2][\text{H}] - k_4[\text{HBr}][\text{H}]$$

Do rovnice dosadíme ze vztahů pro [Br] a [H], po úpravě dostaneme:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2 \left(\frac{k_3}{k_4} \right) \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{\frac{k_3}{k_4} + \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

Tento vztah odpovídá kinetické rovnici uvedené na začátku, konstanty k_a a k_b můžeme vyjádřit pomocí výrazů složených z rychlostních konstant jednotlivých kroků řetězového mechanismu reakce:

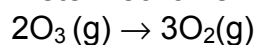
$$k_a = 2k_2 \left(\frac{k_3}{k_4} \right) \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2}$$

a

$$k_b = \frac{k_3}{k_4}$$

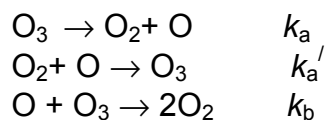
8.3 Příklad 3

Navrhněte mechanismus a rychlostní zákon pro rozklad ozonu:



Řešení:

Mechanismus:



Meziproduktem je O

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = k_a[\text{O}_3] - k_a'[\text{O}_2][\text{O}] - k_b[\text{O}][\text{O}_3].$$

Změna koncentrace je v průběhu celé reakce rovna nule, z rovnice vyjádříme vztah pro změnu koncentrace [O].

$$[\text{O}] = \frac{k_a[\text{O}_3]}{k_a'[\text{O}_2] + k_b[\text{O}_3]}$$

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -k_a[\text{O}_3] - k_a'[\text{O}_2][\text{O}] - k_b[\text{O}][\text{O}_3]$$

Dosazením a úpravou získáme

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{-2k_a k_b [\text{O}_3]^2}{k_a'[\text{O}_2] + k_b[\text{O}_3]}$$

Protože $v(\text{O}_3) = -2$, je kinetická rovnice ve tvaru:

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{k_a k_b [\text{O}_3]^2}{k_a'[\text{O}_2] + k_b[\text{O}_3]}$$

9 Teplotní závislost reakčních rychlostí

Rychlosti homogenních reakcí v naprosté většině případů rostou se zvyšující se teplotou.

Empirické zkoumání ukázalo, že mnoho reakcí má rychlostní konstanty, jež splňují tzv. Arrheniovu rovnici:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (9.1)$$

kde A je tzv. **předexponenciální faktor** neboli frekvenční faktor, E_a je **aktivační energie**, která je pro každou reakci charakteristická a v nepříliš velkém rozmezí teplot je na teplotě prakticky nezávislá. R je univerzální plynová konstanta, T je teplota, e je základ přirozených logaritmů (2,30259...), (pozor, A není označení reaktantu).

Předexponenciální faktor a aktivační energie jsou tak zvané **Arrheniovy parametry** reakce. Některé experimentální hodnoty jsou v tab. 9.1.

Z rovnice (9.1) vyplývá, že stoupá-li teplota, roste hodnota rychlostní konstanty dané reakce. Vzhledem k exponenciálnímu charakteru této závislosti lze již poměrně malým zvýšením teploty dosáhnout značného zvýšení rychlosti reakce. U většiny reakcí stačí zvýšení teploty o 10 °C ke zdvojnásobení až zčtyřnásobení rychlosti reakce.

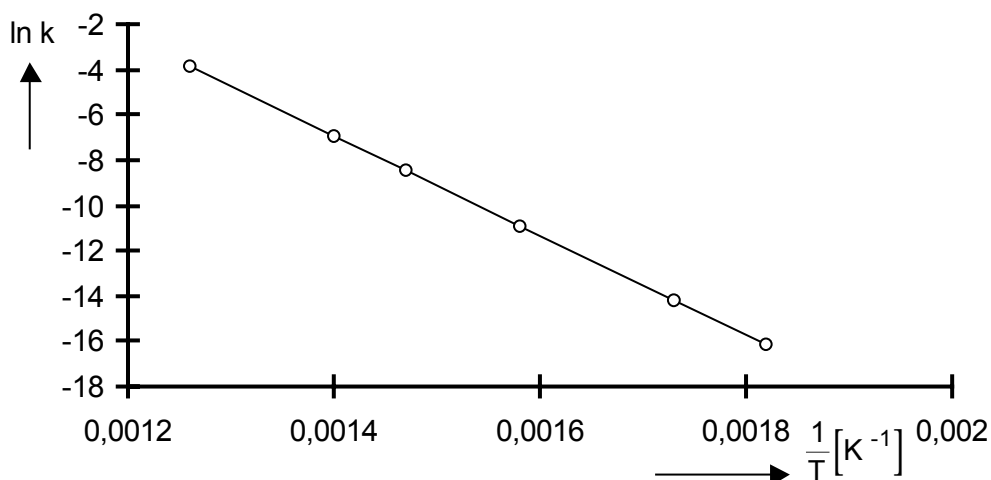
Aktivační energii reakce lze zjistit z experimentálních výsledků na základě zlogaritmované formy Arrheniovy rovnice:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A. \quad (9.2)$$

Grafem závislosti $\ln k$ na $1/T$ je přímka a její směrnice je rovna $-E_a/R$ (obr 9.1). Po dosažení do rovnice získáme předexponenciální faktor.(9.1)

Obr 9.1

Vliv teploty na změnu rychlostní konstanty



Tab. 9.1)^[1]

Arrheniovy parametry pro některé rovnice:

reakce 1. Řádu	A /s ⁻¹	E _a /kJ mol ⁻¹
CH ₃ NC → CH ₃ CN	3,98*10 ¹³	160
2N ₂ O ₅ → 4NO ₂ + O ₂	4,94*10 ¹³	103,4

reakce 2. Řádu	A /l mol ⁻¹ s ⁻¹	E _a /(kJ mol ⁻¹)
OH + H ₂ → H ₂ O + H	8,0*10 ¹⁰	42
NaC ₂ H ₅ O + CH ₃ I v ethanolu	2,42*10 ¹¹	81,6

10 Katalýza

Katalýzou se nazývá změna rychlosti chemické reakce způsobená látkami, které se reakcí chemicky nezmění. Již nepatrné množství těchto látek-**katalyzátorů** může značně ovlivnit rychlost reakce.

Katalyzátory mohou nejen reakci urychlit, ale i vyvolat reakci, která by bez katalyzátoru vůbec neprobíhala, popřípadě přidáním katalyzátoru můžeme reakci vést ke vzniku určitých produktů (u bočných reakcí) - tzv. **selektivní katalýza**.

Katalyzátor se během reakce nespotřebovává, účastní se totiž tvorby nestálých meziproductů, které se dále rozpadají za vzniku produktu a katalyzátoru. Do chemické rovnice celkové chemické přeměny proto nemusíme katalyzátor zahrnout. Katalyzátor nemá vliv na množství přeměněného produktu, neposunuje tedy chemickou rovnováhu.

Rozlišujeme katalýzu **homogenní**, kdy katalyzátor i reagující látka jsou v téže fázi, a heterogenní neboli **kontaktní**, kde katalyzátor je zpravidla tuhá látka a vlastní reakční směs je plynná nebo kapalná.

Jsou známy také látky, které naopak brzdí rychlost reakce látek, které spolu jinak velmi ochotně reagují. Těmto látkám říkáme **negativní katalyzátory** nebo také **inhibitory** nebo **stabilizátory**.

11 Matematika (diferenciální počet)

V chemické kinetice jsme se setkali s pojmy derivace, diferenciální rovnice a integrál. V této kapitole jsou tyto pojmy vysvětleny, a jsou zde uvedena základní integrační pravidla a způsob řešení diferenciálních rovnic.

11.1 Derivace

K porozumění tohoto pojmu nám poslouží nejlépe následující obrázky 11.1-11.3.

Derivace funkce v bodě x_0 je rovna směrnici tečny ke křivce ($\tan \alpha$) v tomto bodě (obr. 11.1).

Poznámka: směrnice tečny - tangens úhlu α (kde α je úhel mezi tečnou a osou x) je (z pravouhlého trojúhelníku) roven poměru

$$\frac{\text{délka protilehlé odvěsny}}{\text{délka přilehlé odvěsny}} = \frac{f(P) - f(x_0)}{P - x_0}$$

kde P je průsečík tečny s osou x .

Existuje-li v každém bodě intervalu její derivace, pak říkáme, že *funkce f má na intervalu derivaci*. Z obrázku vidíme, že derivací funkce na intervalu je opět funkce. Obrázek 11.2 nám ukazuje, jak vypadá graf derivace funkce $y=x^2$.

Primitivní funkce

Funkce F se nazývá **primitivní funkcí** k funkci f na intervalu (a,b) , jestliže pro všechna x z intervalu (a,b) platí $F'(x) = f(x)$. (tedy derivací funkce $F(x)$ získám funkci $f(x)$).

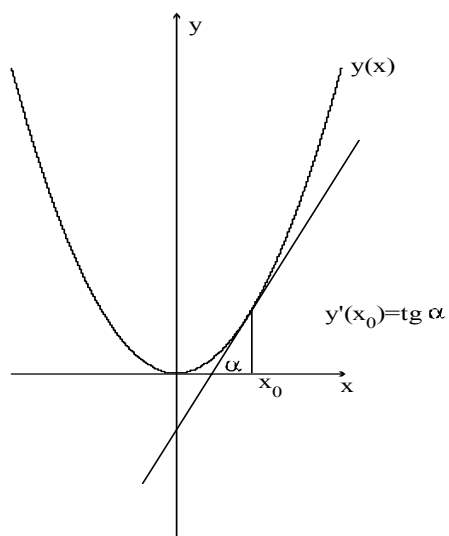
Na obrázku 11.3 vidíme, že derivace různých funkcí $y=x^2+k$ (parabol posunutých na ose y o určitou konstantu) je vždy funkce $y=2x$.

11.2 Integrál

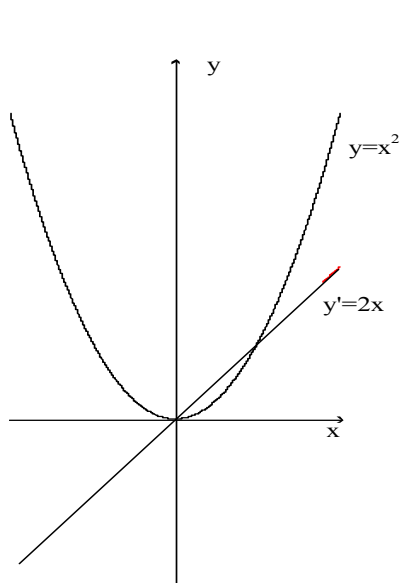
Zápis $\int f(x)dx$ představuje množinu všech primitivních funkcí a nazývá se **neurčitý integrál** z funkce f .

$$f(x)dx = F(x) + konst.$$

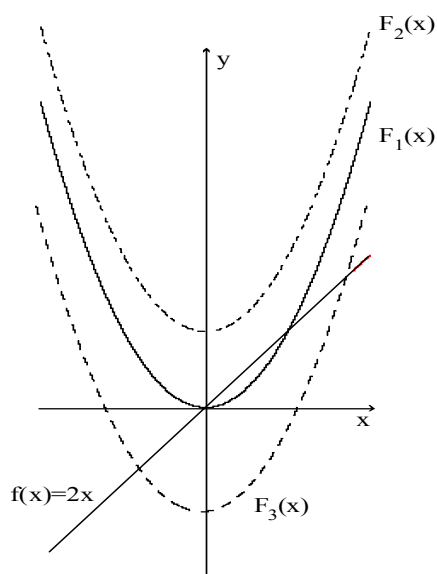
Obr. 11.1-11.3



Obrázek 1. Derivace funkce $y(x)$ v bode x_0 .



Obrázek 2. Derivace funkce $y=x^2$.



Obrázek 3. Nekolik funkcí $F(x)$ primitivních k funkci $f(x)=2x$.

Uvedená tabulka obsahuje jen neurčité integrály pro ty funkce, které potřebujeme v kinetice.

Tab. 10.1

Funkce	Neurčitý integrál	Definiční obor integrálu
$y = 0$	$\int 0 dx = c$ ($c \dots$ konstanta)	$x \in \mathbb{R}$
$y = 1$	$dx = x + c$	$x \in \mathbb{R}$
$y = x^n, n \in \mathbb{N}$	$x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + c$	$x \in \mathbb{R}$
$y = \frac{1}{x}$	$\frac{1}{x} dx = \ln x + c$	$x \in (0, +\infty)$
$y = x^r, r \in \mathbb{R}, r \neq -1$	$\int x^r dx = \frac{x^{r+1}}{r+1} + c$	$x \in (0, +\infty)$

Určitý integrál (Newtonova definice určitého integrálu)

Určitým integrálem spojitě funkce f proměnné x v mezích od a do b nazýváme přírůstek

$$\int_a^b f(x) dx = F(b) - F(a),$$

kde $F(x)$ je libovolná primitivní funkce k funkci $f(x)$, čísla a , resp. b nazýváme dolní, resp. horní mezí.

Výpočet určitého integrálu se takto převádí na určení primitivní funkce, do níž se za proměnnou dosadí postupně horní a dolní mez integrálu a výsledné hodnoty se odečtou.

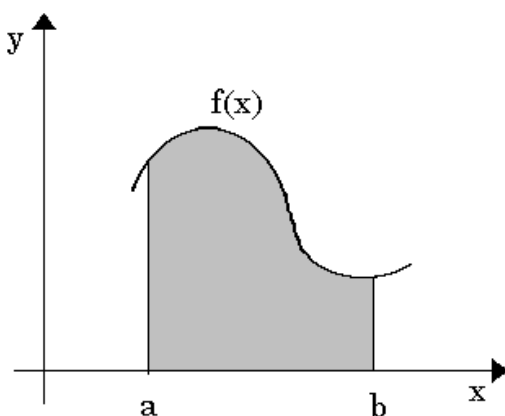
Přitom se pravá strana zpravidla značí symbolem $[F(x)]_a^b$ nebo $F(x)|_a^b$, takže

$$\int_a^b f(x) dx = [F(x)]_a^b = F(x)|_a^b.$$

Geometrický význam určitého integrálu ukazuje obrázek 11.4.

-určuje velikost plochy ohraničené křivkou funkce $f(x)$, osou x a hodnotami a, b .

Obrázek 11.4



Dále se při výpočtu určitých integrálů užívá vět:

- V.1

Je-li $f(x)$ funkce spojitá v $\langle a, b \rangle$ a k libovolné reálné číslo, je

$$\int_a^b kf(x) dx = k \int_a^b f(x) dx .$$

- V.2

Jsou-li $f(x)$ a $g(x)$ funkce spojité v $\langle a, b \rangle$, pak je

$$\int_a^b [f(x) + g(x)] dx = \int_a^b f(x) dx + \int_a^b g(x) dx .$$

11.3 Diferenciální rovnice

11.3.1 Úvod

Diferenciální rovnice vyjadřují vztah mezi derivacemi funkce a funkcí samotnou. Klasifikují se podle nejvyššího řádu derivace, která se v nich vyskytuje. V přírodních vědách se málokdy setkáme s vyšším řádem než 2, v chemické kinetice vystačíme s rovnice 1. řádu.

V této části kapitoly se tedy budeme věnovat jen diferenciálním rovnicím 1. řádu.

Obecná diferenciální rovnice 1. řádu. má tvar $y' = f(x, y)$.

Vyřešit diferenciální rovnici znamená najít funkci $\varphi(x)$ takovou, že $y' = \varphi(x)$, a která vyhovuje zadané diferenciální rovnici.

Podaří-li se nám diferenciální rovnici převést na tvar

$$f(x) = g(y) y',$$

kde $y' = dy/dx$, (f závisí pouze na x a g pouze na y), nazýváme tuto rovnici

rovnici se separovanými proměnnými. Řešíme ji tak, že rovnici vynásobíme výrazem dx a obě strany rovnice integrujeme:

$$\int f(x) dx = \int g(y) dy$$

11.3.2 Řešení diferenciálních rovnic prvního řádu se separovanými proměnnými

Danou diferenciální rovnici řešíme tak, že nejprve separujeme proměnné (to znamená, že vše, co je funkcí koncentrace dáme na jednu stranu rovnice, na druhou stranu dáme proměnnou času, přičemž nezávislé konstanty mohou být kdekoliv), a poté ji integrujeme podle uvedených pravidel.

Ukažme si na následujícím příkladu:

11.3.3 Příklad

Nalezněte vyjádření změny koncentrace s časem pro reakci prvního řádu.

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

Integrovat můžeme dvojím způsobem:

a) *Nalezením obecné primitivní funkce a následným určením integrační konstanty.*

integrace neurčitého integrálu

$$\int \frac{d[A]}{[A]} = -k \int dt$$

vede přímo k výrazu

$$-\ln[A] = kt + konst. \quad (11.1)$$

Integrační konstantu najdeme z okrajových podmínek. Pro $t=0$ platí

$[A] = [A]_0$, tedy

$$-\ln[A]_0 = k \times 0 + konst. = konst.$$

Dosazením do (11.1) obdržíme

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = kt$$

b) *Použitím určitého integrálu:*

Počáteční koncentrace $[A]$ (při $t=0$) je $[A]_0$ a zapíšeme

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt .$$

Protože integrál z $1/x$ je $\ln x$, získáváme

$$\ln[A]_{[A]_0}^{[A]} = -kt|_0^t$$

Poznámka: $[A]$ u výrazu $\ln[A]$ označuje proměnnou, za lomítkem (které nás upozorňuje na meze), se zapisují jako horní a dolní indexy meze, ve kterých integrujeme - v jakém rozsahu reakce probíhá. Tyto meze musíme dosadit za proměnnou. Stejně tak i t je proměnnou a indexy za svislou čarou nás upozorňují na to, že do výrazu nemáme zapomenou dosadit meze.

Nejprve dosadíme horní mez a od tohoto výrazu odečteme výraz s dosazenou dolní mezí (podle definice):

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -k(t - 0).$$

Úpravou rovnice přechází na tvar $\ln \frac{[A]}{[A]_0} = kt$

12 Přílohy

12.1 Java. Script

```
package code;

import java.awt.event.*;
import java.awt.*;

class DrawThread extends Thread
{
    PaintCanvas canvas;
    long sleeptime;
    private volatile Thread sthread;

    public DrawThread(PaintCanvas p, long t)
    {
        canvas = p;
        sleeptime = t;
        sthread = this;
    }

    public void drawInit()
    {
        canvas.drawStep1();
        canvas.repaint();
    }

    public void stopIt() {
        sthread = null;
    }

    public void run() {
        Thread thisThread = Thread.currentThread();

        if (canvas != null) {
            do {
                canvas.drawStep();
                canvas.repaint();
                yield();
                try {
                    sleep(sleeptime);
                }
                catch (InterruptedException ie) {
                    sthread = null;
                }
            } while (canvas.nextStep() && (thisThread ==
                sthread));
            if (sthread != null) canvas.repaint();
        }
    }

    public class PaintCanvas extends Canvas
    implements ActionListener {

        Graphics offGraphics; // skrytý grafický kontext
        Image offImage; // skrytý obrázek (buffer)

        DrawThread dt = null;

        static int lborderwidth = 40;
        static int rborderwidth = 24;
        static int tborderwidth = 10;
        static int bborderwidth = 32;

        static int crossing = 7;

        // barvy
        static Color cback = Color.darkGray;
        static Color caxe = Color.white;
        static Color c1 = Color.red;
        static Color c2 = Color.green;
        static Color c3 = Color.yellow;

        // grid values
        double grstepx = 500;
        double grunitx = 1;
        double grstepy = 0.0005;
        double grunity = 1000;
        static int grcenterx = 16;
        static int grcentery = 5;
        static int grcross = 2;

        // toto je koeficient, který budeme menit.
        double k;

        double kstart = 2e-2;
        double kend = 2e-4;
        double kstep = -4e-4;
        double l = 0.008; // rychlostní konstanta
        double A = 0.001; // počáteční koncentrace

        double stepping = 20;
        double x1 = 0;
        double x2 = 1300;
        double y1 = 0;
        double y2 = 0.0012;

        int x0, y0;

        double x, y; // aktuální souřadnice pro
        vykreslování fce
        int px1, py1; // souřadnice na canvasu
        int px2, py2;

        boolean grapher = true;

        double pixmx, pixmy;

        int pwidth;
        int pheight;

        /** Konstruktor */
        public PaintCanvas()
        {

            // nastavení barvy pozadí na bílou
            setBackground(cback);

            // registrace sebe (this) jako příjemce události "pohyb
            myši"
            // addMouseListener(this);
        }

        /**
         * Metoda getMinimumSize() musí být implementována
         kvůli

```

```

* určení velikosti pro layout manager.
* @return minimální velikost komponenty (plátna).
*/
public Dimension getMinimumSize()
{
    return new Dimension(320,240);
}

/**
 * Metoda getPreferredSize() musí být implementována
 kvůli
 * určení velikosti pro layout manager.
 * @return preferovanou velikost komponenty (plátna).
 */
public Dimension getPreferredSize()
{
    return getMinimumSize();
}

/**
 * Metoda actionPerformed() je volaná stiskem tlačítka
 "Clear".
 */
public void actionPerformed(ActionEvent e)
{
    String temp;

    temp = e.getActionCommand();
    if (dt != null) dt.stopIt();

    if (temp == "start") {
        grapher = true;
        dt = new DrawThread(this,100);
        clearImage();
        dt.drawInit();
        dt.start();
    } else if (temp == "clear") {
        grapher = false;
        dt = null;
        clearImage();
    } else if (temp == "-") {
        grapher = false;
        dt = null;
        k -= kstep;
        clearImage();
        drawStep();
        repaint();
    } else if (temp == "+") {
        grapher = false;
        dt = null;
        k += kstep;
        clearImage();
        drawStep();
        repaint();
    }

    // překreslit plátno!
    repaint();
}

private double function_1(double x)
{
    return A*Math.exp(-(k+1)*x);
}

private double function_2(double x)
{
    return k*A*(1-Math.exp(-(k+1)*x))/(k+1);
}

private double function_3(double x)
{
    return l*A*(1-Math.exp(-(k+1)*x))/(k+1);
}

public void drawStep1()
{
    k = kstart;
}

public void drawStep()
{
    int nfun;

    clearImage();
    drawAxes(offGraphics);

    for(nfun=1; nfun<=3; nfun++) {

        x = x1;
        switch (nfun) {
            case 1 : y = function_1(x); break;
            case 2 : y = function_2(x); break;
            case 3 : y = function_3(x); break;
        }

        px2 = (int) (x0 + x * pixmx);
        py2 = (int) (y0 + y * pixmy);
        x += stepping;

        offGraphics.setColor(c1);
        if (offGraphics != null) {
            switch (nfun) {
                case 1 : offGraphics.setColor(c1); break;
                case 2 : offGraphics.setColor(c2); break;
                case 3 : offGraphics.setColor(c3); break;
            }
        }

        while (x<=x2) {

            switch (nfun) {
                case 1 : y = function_1(x); break;
                case 2 : y = function_2(x); break;
                case 3 : y = function_3(x); break;
            }

            px1 = px2;
            py1 = py2;

            px2 = (int) (x0 + x * pixmx);
            py2 = (int) (y0 + y * pixmy);

            if (offGraphics != null) {
                offGraphics.drawLine(px1, py1, px2, py2);
            }
            x += stepping;
        }
    }

    public boolean nextStep()
    {
        k += kstep;
        return (k>=kend);
    }

    public void drawAxes(Graphics g)
    {
        double gx, gy;
        int px, py;

        if (g==null) return;
        g.setColor(caxe);

```



```

if ((x0 >= 0) && (x0 < pwidth))
    g.drawLine(x0, crossing, x0, pheight-crossing);
if ((y0 >= 0) && (y0 < pheight))
    g.drawLine(crossing, y0, pwidth-crossing, y0);

gx = x1 + grstepx;
while (gx<=x2) {
    px = (int) (x0 + gx * pixmx);
    g.drawLine(px,y0-grcross,px,y0+grcross);
    g.drawString(Double.toString(grunitx*gx),px-
grcenterx,y0+4*grcentery);
    gx += grstepx;
}
g.drawString("t",pwidth-crossing-
grcenterx,y0+3*grcentery);

gy = y1 + grstepy;
while (gy<=y2) {
    py = (int) (y0 + gy * pixmy);
    g.drawLine(x0-grcross,py,x0+grcross,py);
    g.drawString(Double.toString(grunity*gy),x0-
2*grcenterx,py+grcentery);
    gy += grstepy;
}
g.drawString("[A],[Y],[Z]",3*grcenterx, 4*grcentery);
}

/**
 * Metoda update() je volána při překreslování
komponenty.
 * Standardně vymaže pozadí a volá metodu paint().
 * Je předefinována, aby nedocházelo k blikání.
 */
public void update(Graphics g)
{
    paint(g);
}

public void checkImage()
{
    pwidth = getSize().width;
    pheight = getSize().height;

    //----- kontrola offImage
    if (offImage == null) {
        // vytvoření prázdného bufferu
        offImage = createImage(pwidth, pheight);
        offGraphics = offImage.getGraphics();
    }

    // nastala změna velikosti komponenty?
    if (offImage.getWidth(this) != pwidth ||
        offImage.getHeight(this) != pheight) {

        // ano - vytvořit skrytý buffer aktuální velikosti...

        offImage = createImage(pwidth, pheight);
        offGraphics = offImage.getGraphics();
    }
}

public void clearImage()
{
    initValues();
    checkImage();

    if (offGraphics != null) {
        offGraphics.clearRect(0,0,pwidth,pheight);
    }
}

public void initValues()
{
    pwidth = getSize().width;
    pheight = getSize().height;

    pixmx = (pwidth - lborderwidth - rborderwidth) / (x2-x1);
    pixmy = -(pheight - tborderwidth - bborderwidth) / (y2-
y1);

    x0 = lborderwidth + (int) ((pwidth - lborderwidth -
rborderwidth)
        * ((0-x1)/(x2-x1)));
    y0 = pheight - bborderwidth - (int) ((pheight -
tborderwidth - bborderwidth)
        * ((0-y1)/(y2-y1)));
}

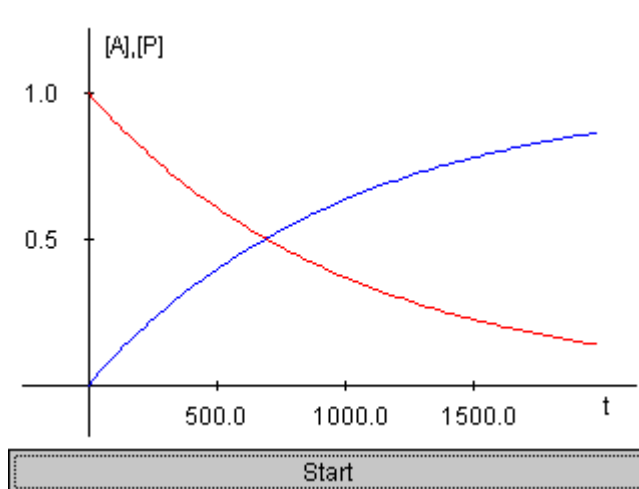
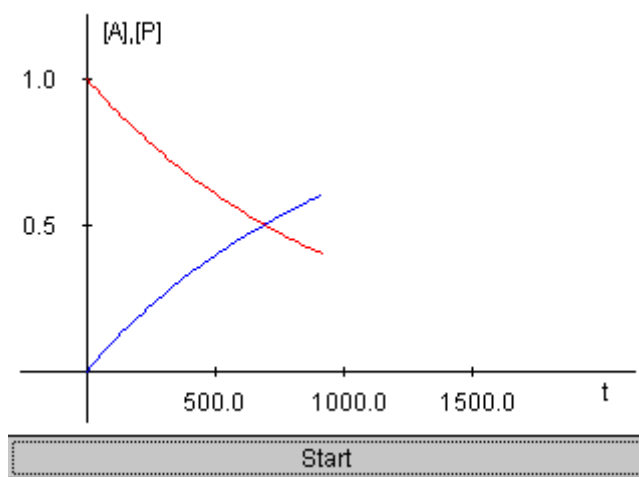
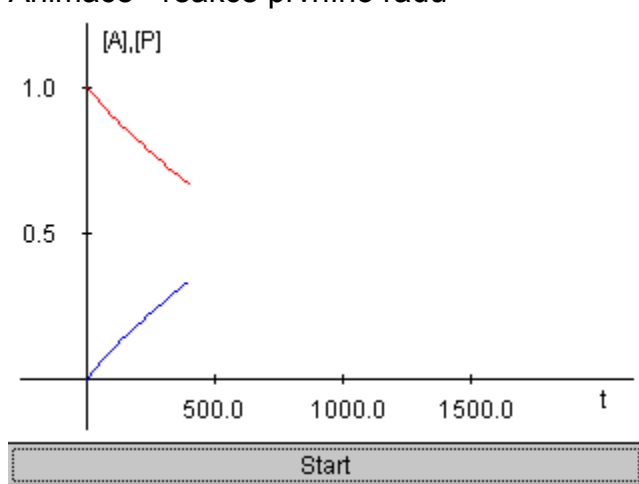
/**
 * Metoda paint() provádí vykreslení obsahu plátna -
překopíruje
 * skrytý buffer do grafického kontextu komponenty
(parametr g).
 */
public void paint(Graphics g)
{
    if (offImage == null) {
        initValues();
        checkImage();
    }

    // zobrazení bufferu do grafického kontextu komponenty
    g.drawImage(offImage,0,0,this);
}

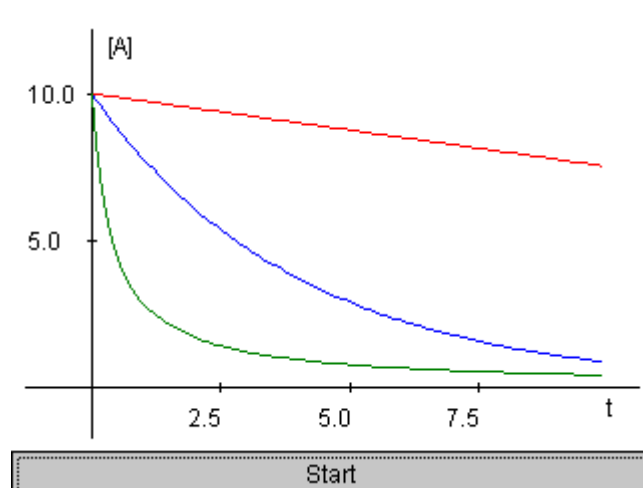
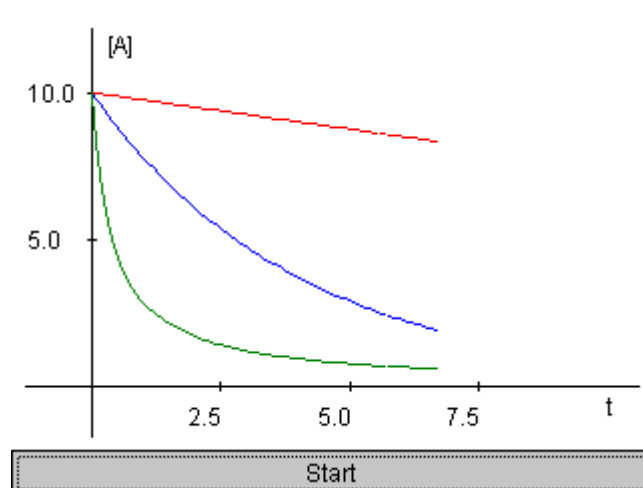
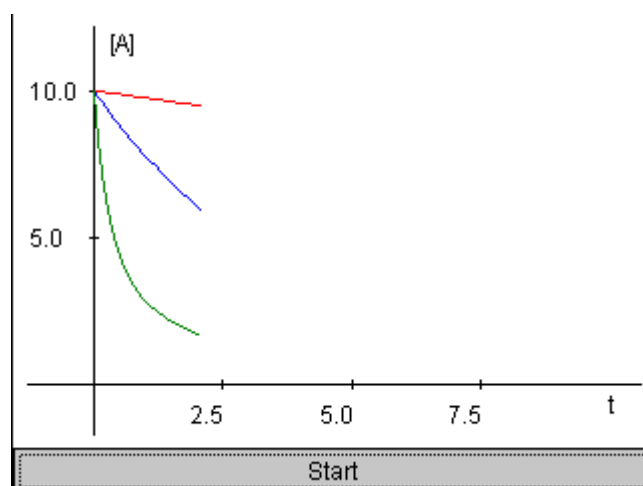
```

12.2 Obrázková příloha

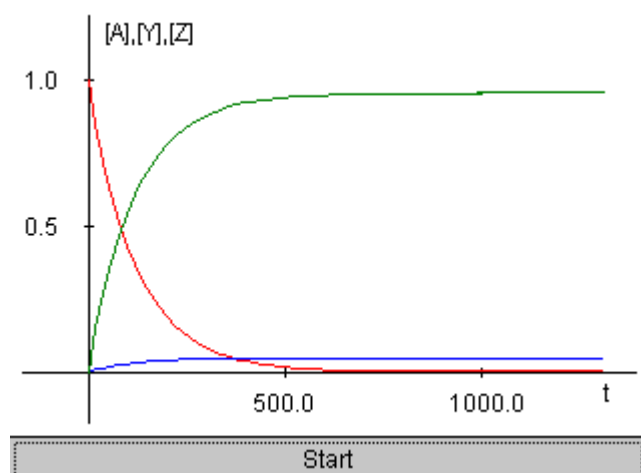
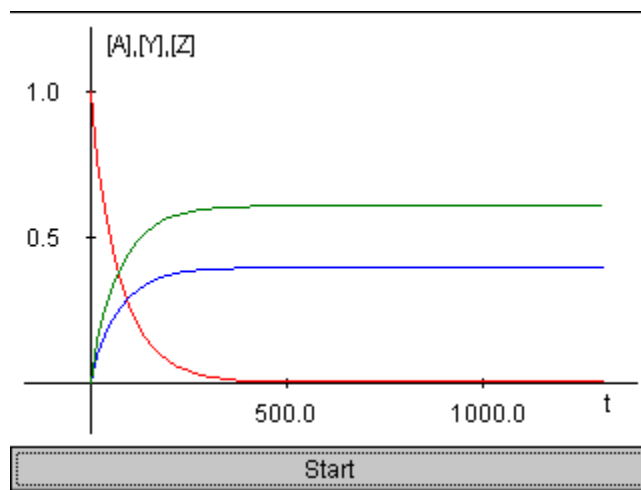
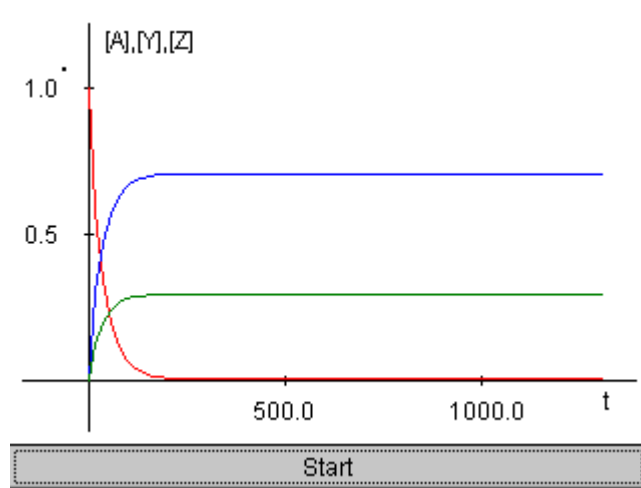
Animace - reakce prvního řádu



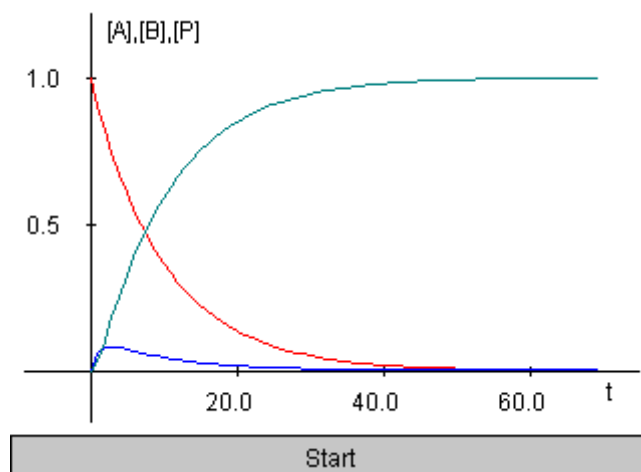
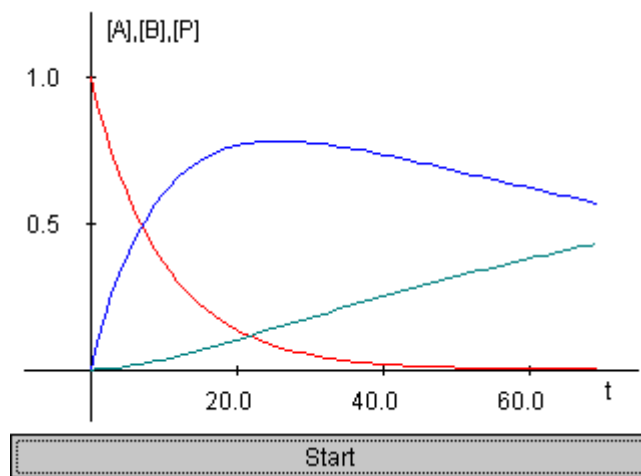
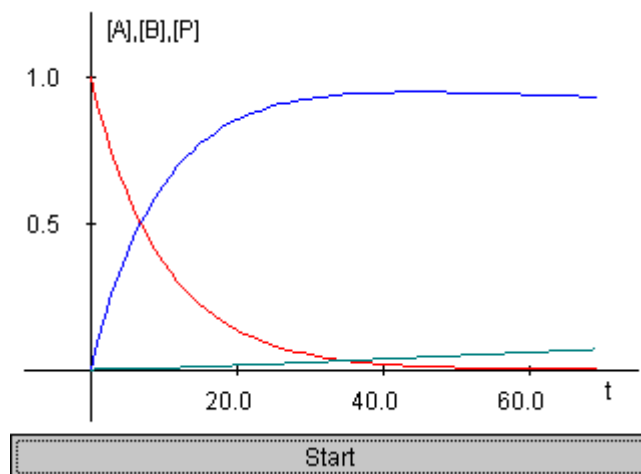
Animace - reakce nultého, prvního a druhého řádu



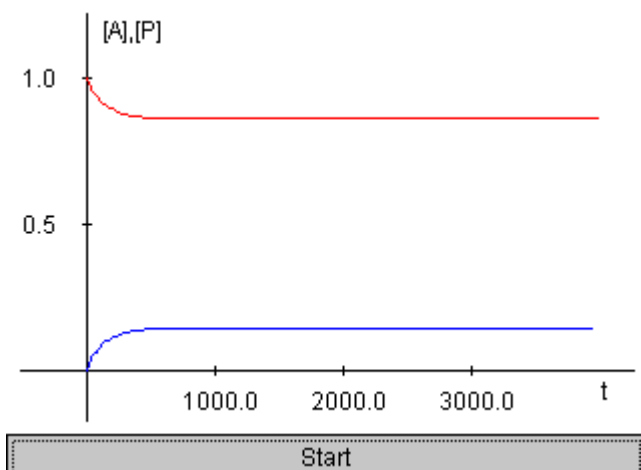
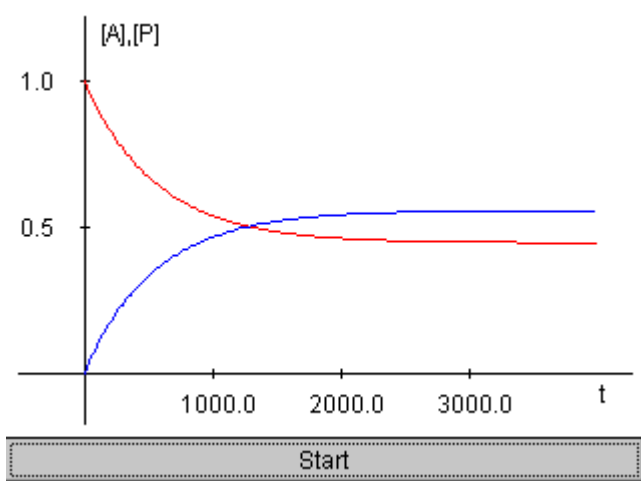
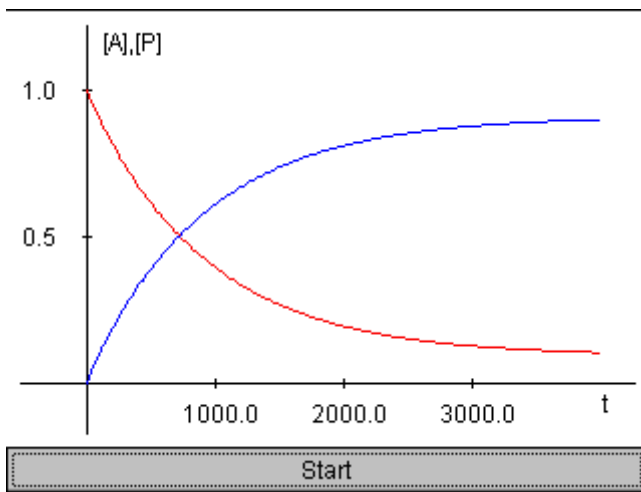
Animace - bočná reakce



Animace - následná reakce



Animace - zvratná reakce



13 Literatura

- [1] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, (861-897), Fifth edition, Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [2] Rudolf Brdička, Mirko Kalousek, Alexandr Schutz, *Úvod do fyzikální chemie*, 2 vydání, Praha 1972.
- [3] Hans-Jochen Bartsch, *Matematické vzorce*, Praha 1983, SNTL - Nakladatelství technické literatury.
- [4] Oldřich Fischer a kol., *Fyzikální chemie*, SPN, Praha, 1984.
- [5] Keith J. Laidler, *The world of physical chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1995.
- [6] G.M. Pančenkov, B.P. Lebeběv, *Chemická kinetika a katalýza*, SNTL Praha 1964.
- [7] John B. Russell, *General chemistry*, (chapter 13).