Kinetika chemických reakcí

Reakční kinetika studuje časový průběh chemických rcí (rychlost) a zabývá se faktory, které tuto rychlost ovlivňují.

Dále také objasňuje mechanismus chem. rce.

Reakční kinetika

Nauka o reakčním mechanismu

Formální reakční kinetika:

- popisuje časový průběh rcí
- zavádí a definuje : ***rychlost reakce***
- vysvětluje závislost rychlosti chemické rce na reakčních podmínkách

Reakční mechanismy

- Z hlediska mikrosvěta lze na rci nahlížet, jako na sérii srážek doprovázenou zánikem původních a vznikem nových vazeb.

- Mechanismus rce popisují v zásadě dvě teorie:

1. **Teorie aktivních srážek (TAS)**
2. **Teorie aktivovaného komplexu (TAK)**

Reakční mechanismy

1. Teorie aktivních srážek (TAS)

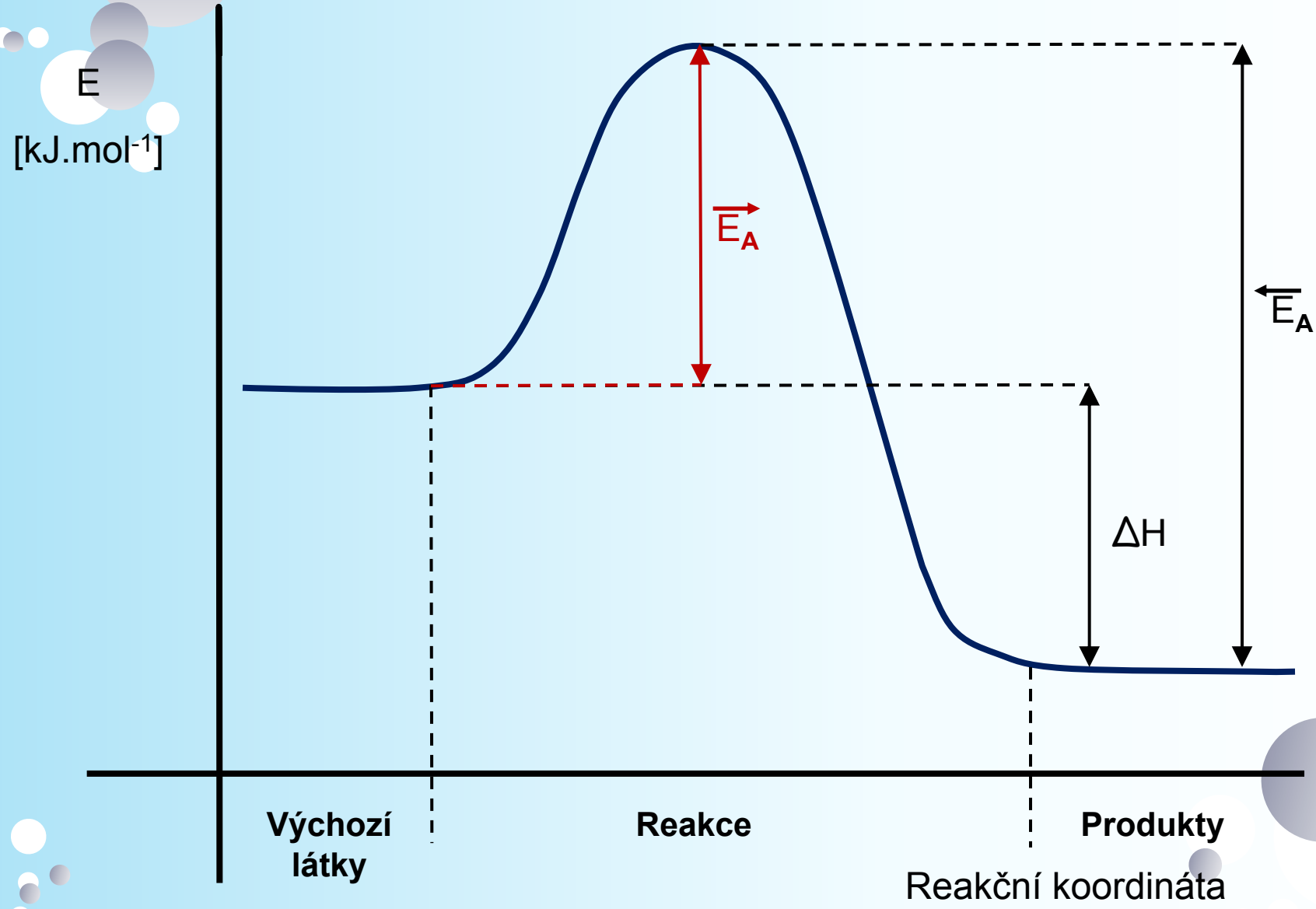
- vychází z předpokladů:

I. Srážka molekul je pro rci nezbytná.

II. Kolidující částice musí mít dostatečnou energii.

- musí dojít ke zrušení původních vazeb → spotřeba energie
- minimální energie částic pro účinnou srážku = **aktivační energie E_A**

- grafické znázornění změn energie v průběhu chemické reakce:



Reakční mechanismy

1. Teorie aktivních srážek (TAS)

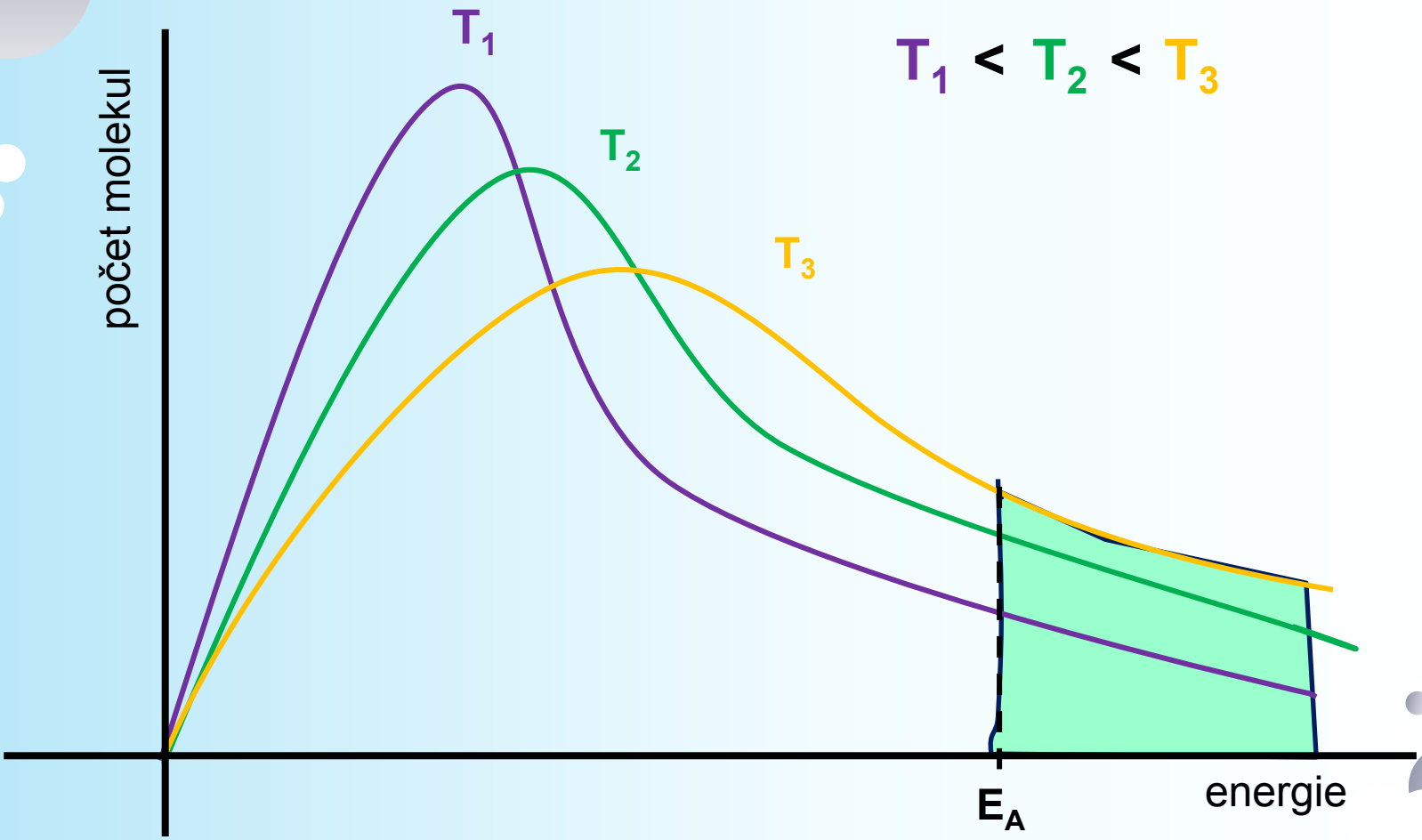
- vychází z předpokladů:

I. Srážka molekul je pro rci nezbytná.

II. Kolidující částice musí mít dostatečnou energii.

- musí dojít ke zrušení původních vazeb → spotřeba energie
- minimální energie částic pro účinnou srážku = **aktivační energie E_A**
- vnitřní energii částic lze ovlivnit dodáním energie ve formě tepla

- rozložení energií molekul v závislosti na teplotě:



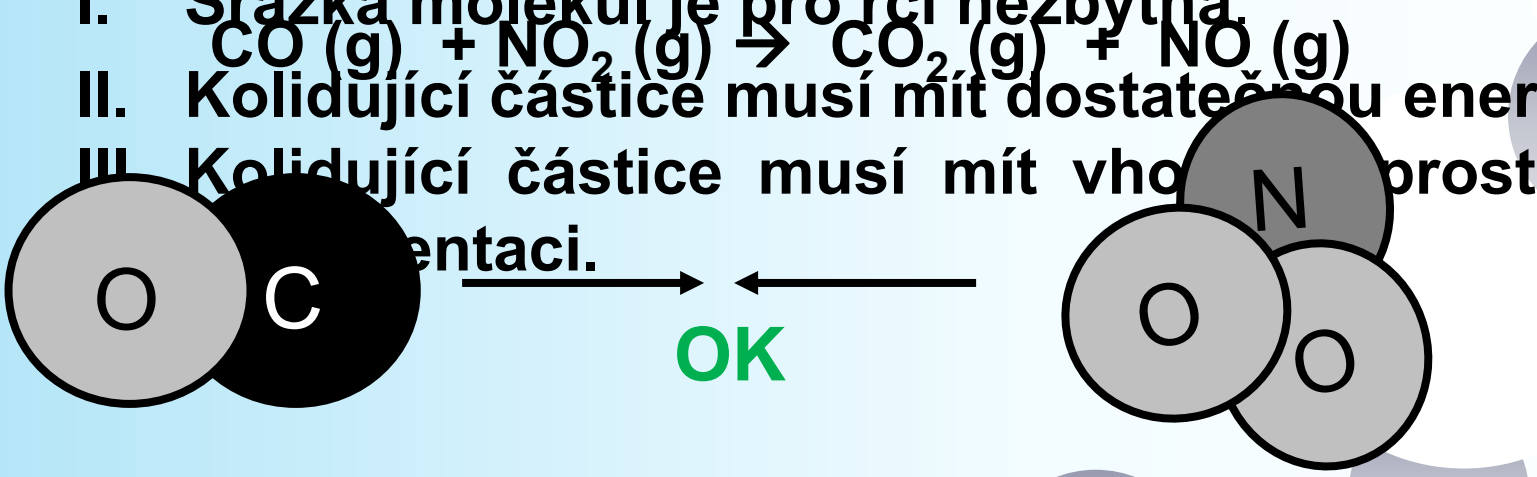
⟶ **Počet efektivních srážek v systému roste s rostoucí teplotou systému.**

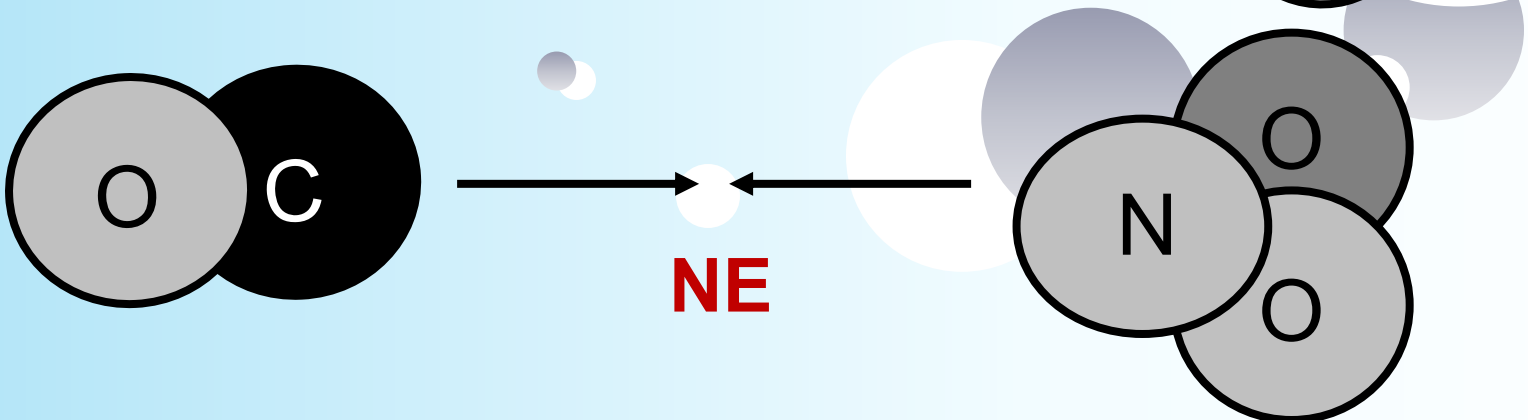
Reakční mechanismy

1. Teorie aktivních srážek (TAS)

- vychází z předpokladů:
  - I. Srážka molekul je pro rci nezbytná.
  - II. Kolidující částice musí mít dostatečnou energii.
  - III. Kolidující částice musí mít vho prostoro-entaci.

$$CO\ (g) + NO_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) + NO\ (g)$$





Reakční mechanismy

2. Teorie aktivovaného komplexu (TAK)

- respektuje postupné změny vazebných poměrů při přechodu od výchozích látek k produktům

- Předpoklad:

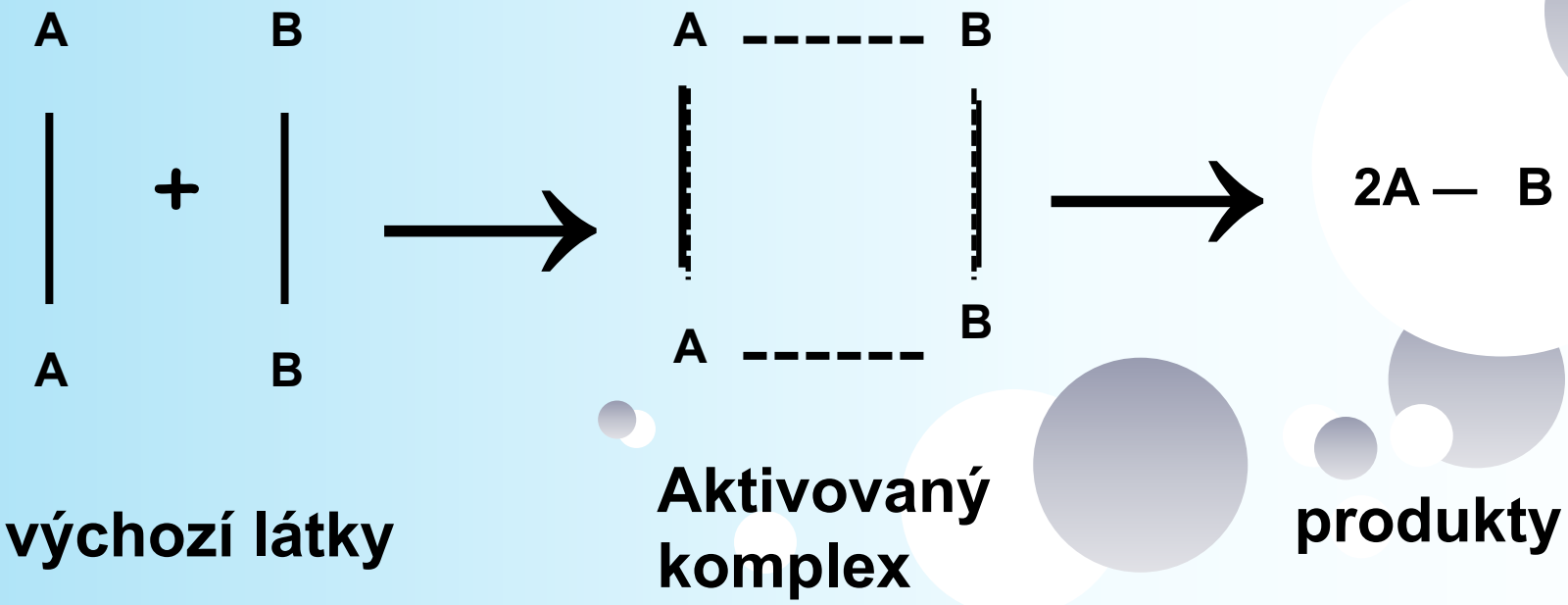
  Během rce existuje mechanismus, který pomáhá snižovat E_A → tímto mechanismem může být vznik, tzv.

AKTIVOVANÉHO KOMPLEXU

Reakční mechanismy

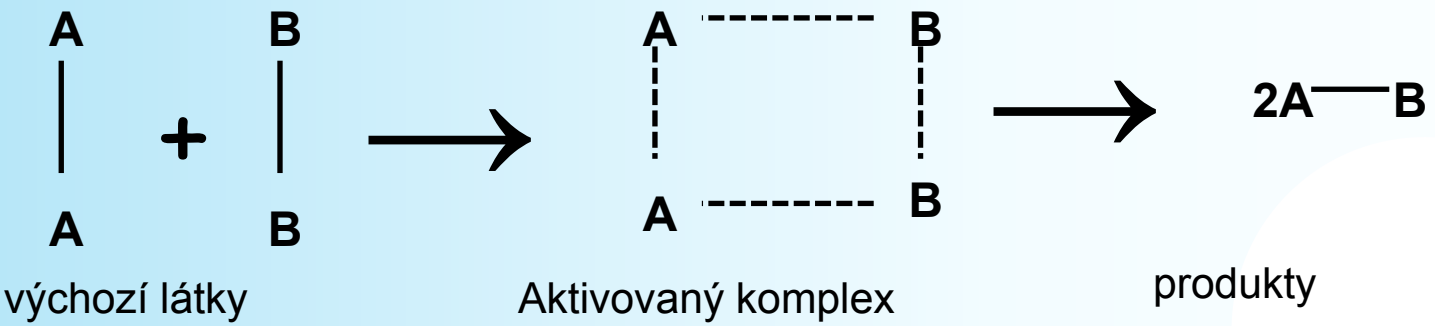
2. Teorie aktivovaného komplexu (TAK)

- VZNIK **AKTIVOVANÉHO KOMPLEXU:**



Reakční mechanismy

2. Teorie aktivovaného komplexu (TAK)

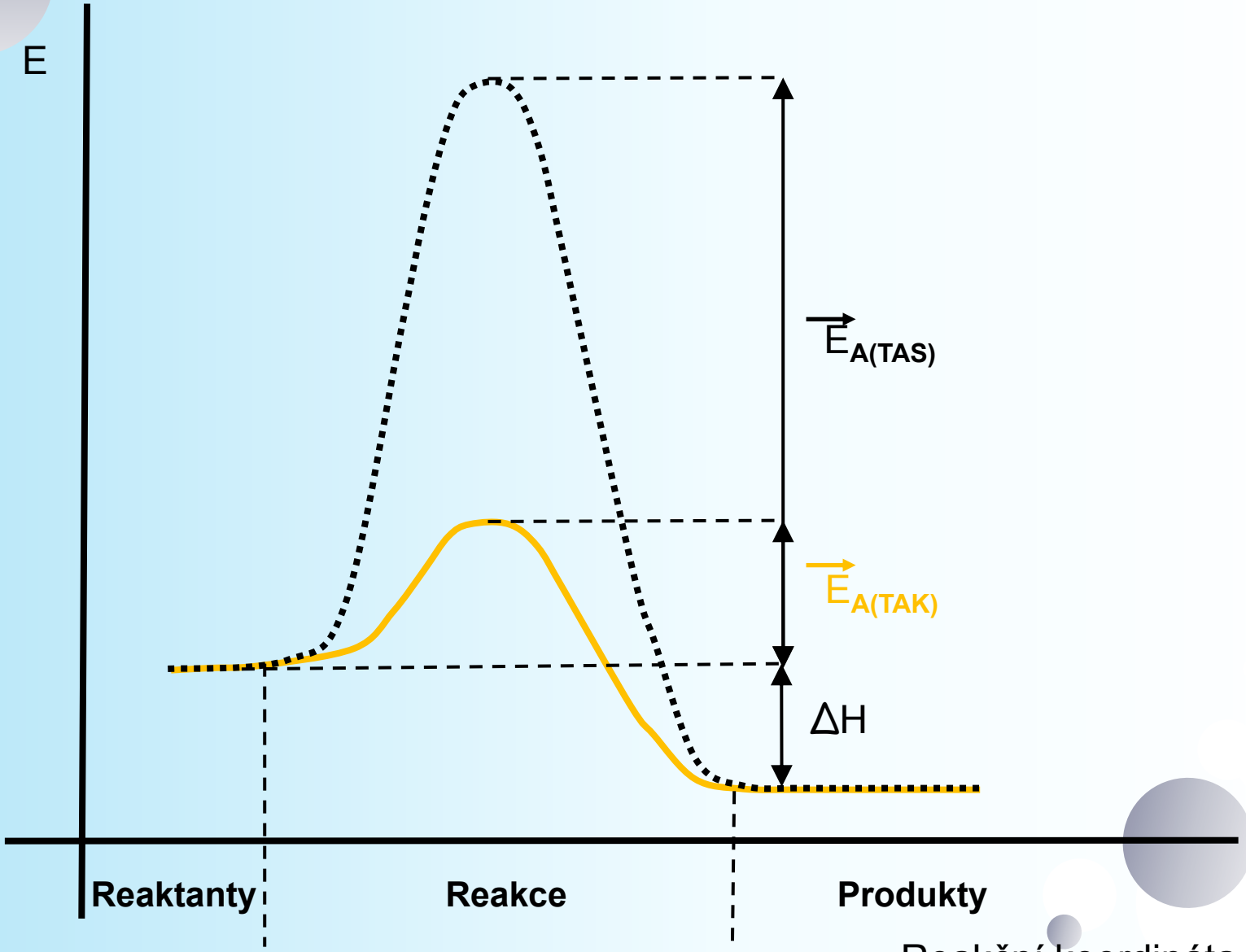


- oslabení starých vazeb ⟶ spotřeba energie
-tvorba vazeb nových ⟶ uvolnění energie

probíhá současně

U TAK je energetická bilance vyjádřena prostřednictvím E_A příznivější a také bližší skutečnosti než u TAS.

- změny E soustavy v průběhu chem. rce vyjádřena pomocí TAS a TAK



Reakční kinetika

Pohled z makrosvěta

⟶ FORMÁLNÍ REAKČNÍ KINETIKA

1. Vliv koncentrace na průběh chemické rce
2. Vliv teploty na průběh chemické rce
3. Vliv katalyzátorů na průběh chemické rce

Reakční kinetika

Pohled z makrosvěta

⟶ **FORMÁLNÍ REAKČNÍ KINETIKA**

1. Vliv koncentrace na průběh chemické rce

- Obecně pro zvratnou rci: $a\,\mathbf{A} + b\,\mathbf{B} \leftrightarrows c\,\mathbf{C} + d\,\mathbf{D}$

- **Rychlost chemické reakce**
  = časový úbytek molární koncentrace reaktantu nebo přírůstek molární koncentrace produktu dělený jeho stechiometrickým koeficientem

$$v = \frac{\Delta[C]}{c \,.\, \Delta t}$$

Reakční kinetika

Pohled z makrosvěta

⟶ **FORMÁLNÍ REAKČNÍ KINETIKA**

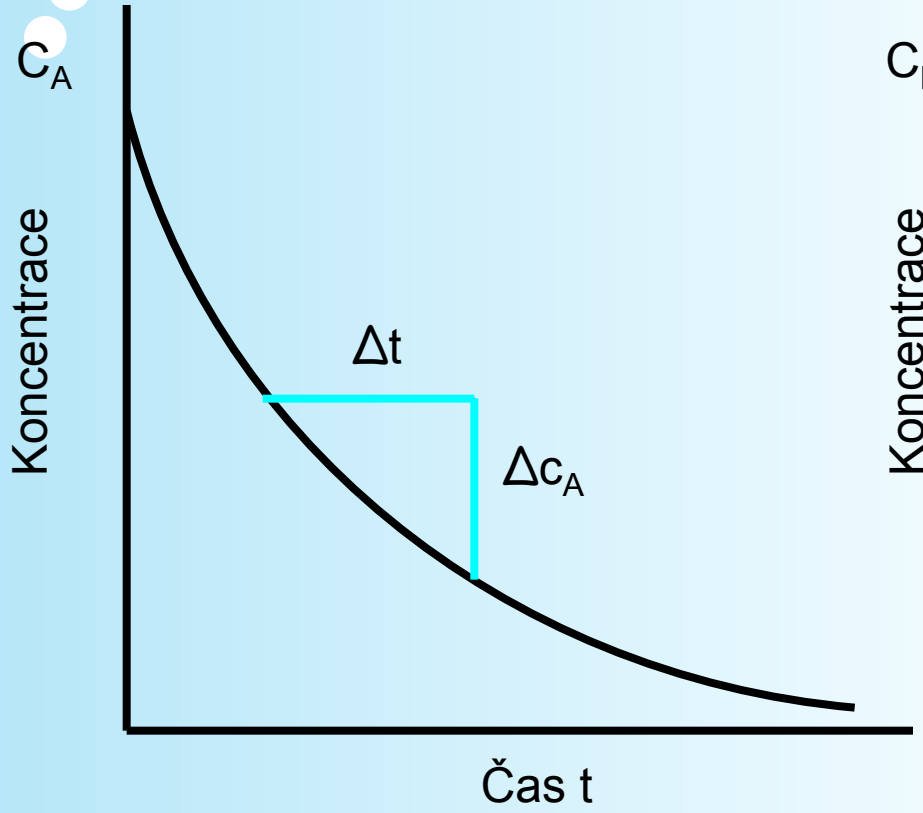
1. Vliv koncentrace na průběh chemické rce

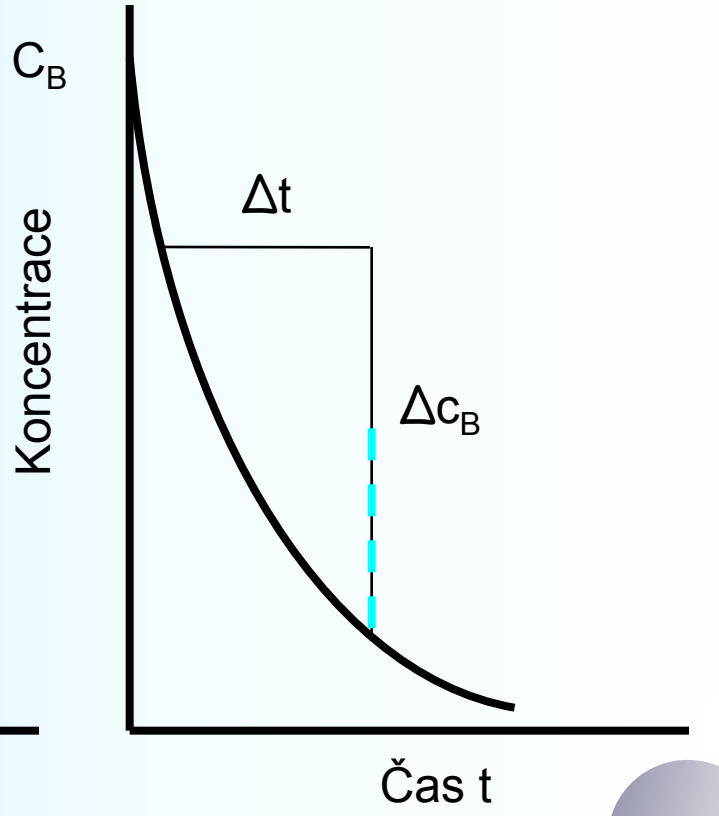
- Rychlost chemické rce - platí:

$$v = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

Kde: [**A**] – molární koncentrace látky A
a – stechiometrický koeficient látky A
Δ[**A**] – změna molární koncentrace látky A
Δ **t** - změna času

Která reakce probíhá rychleji?





Reakční kinetika

Pohled z makrosvěta

⟶ **FORMÁLNÍ REAKČNÍ KINETIKA**

1. Vliv koncentrace na průběh chemické rce

- Rychlost chemické rce
  - Lze také zjistit z okamžitých koncentrací reagujících látek (Guldberg a Waage):

Obecně pro reakci:

$$a\,A + b\,B \underset{v_2}{\overset{v_1}{\rightleftharpoons}} c\,C + d\,D$$

$$V_1 = k_1.[A]^a.[B]^b$$

$$V_2 = k_2.[C]^c.[D]^d$$

K_1, K_2 = rychlostní konstanty (závislé na T a typu rce – tabel. hodnoty)

Reakční kinetika

Pohled z makrosvěta

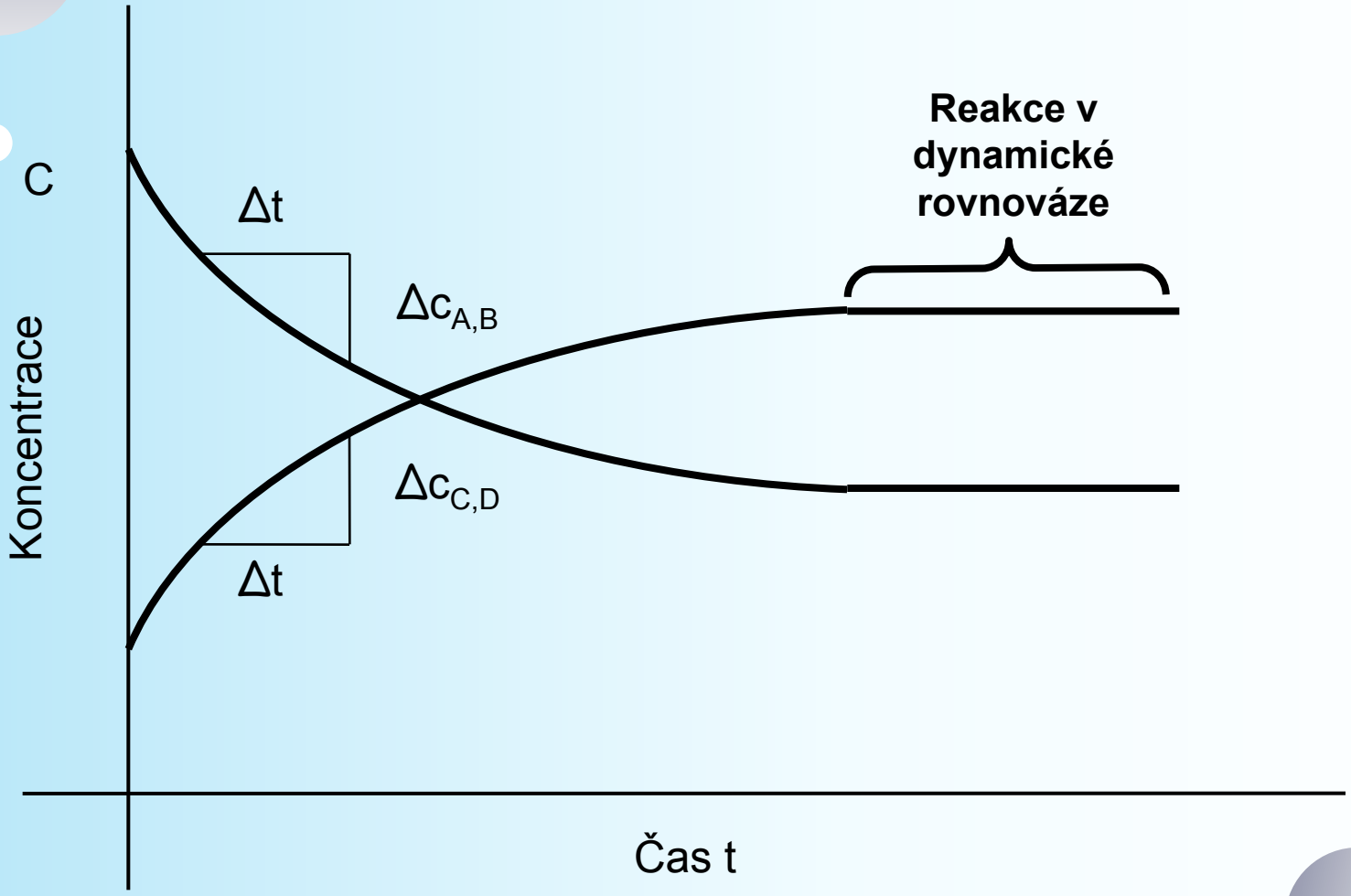
⟶ **FORMÁLNÍ REAKČNÍ KINETIKA**

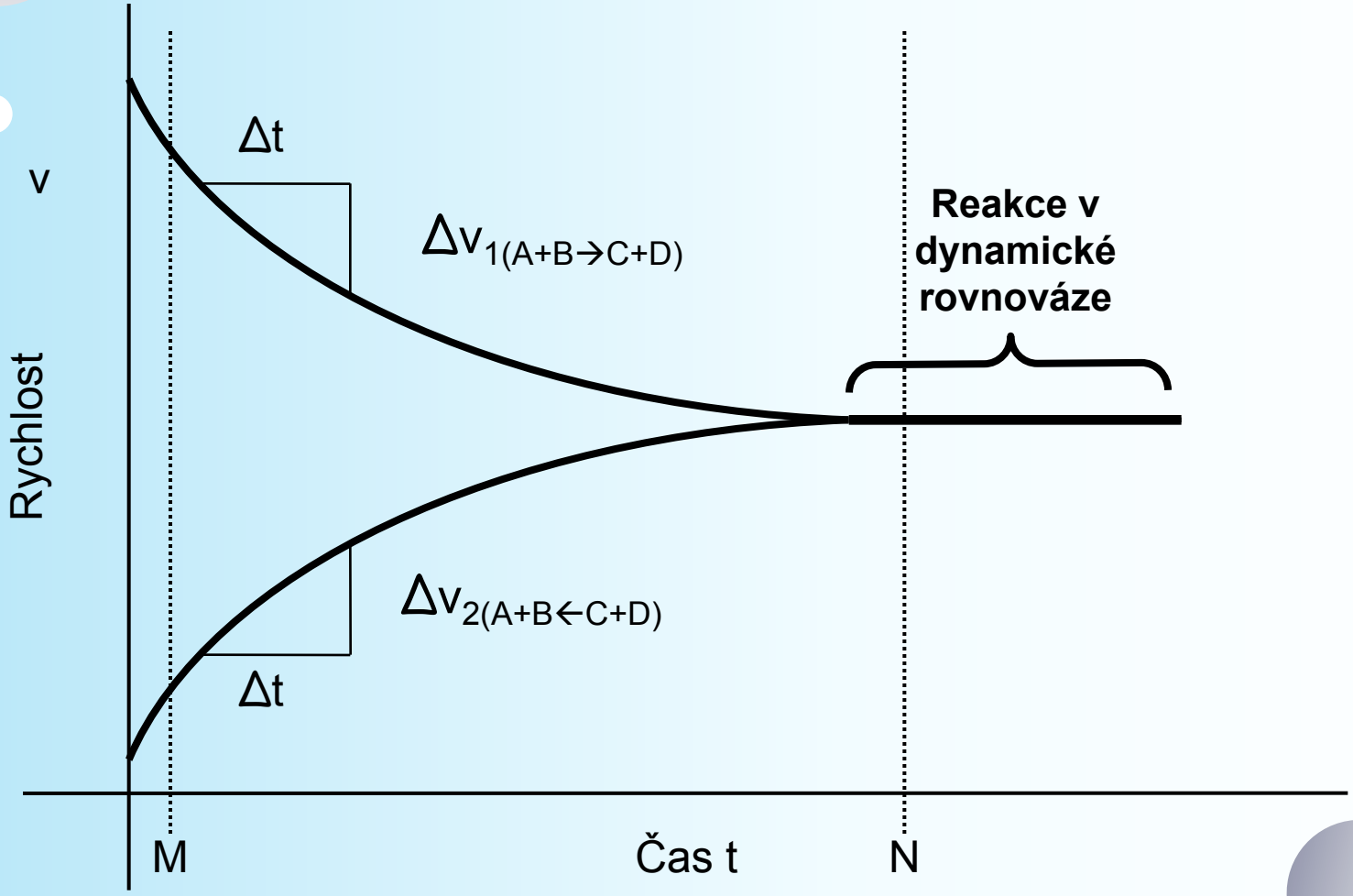
1. Vliv koncentrace na průběh chemické rce

- Rychlost chemické rce
  - Parametr, který má největší vliv na rychlost chem. reakce:

    MOLÁRNÍ KONCENTRACE (reaktantů / produktů)

  - Koncentrace reagujících látek se v průběhu reakce mění.


C
Koncentrace
Δt
Δc$_{A,B}$
Δc$_{C,D}$
Δt
Reakce v dynamické rovnováze
Čas t


v
Rychlost
Δt
Δv1(A+B→C+D)
Reakce v dynamické rovnováze
Δv2(A+B←C+D)
Δt
M
Čas t
N

V bodě M:

$$v_{1\,(A+B\rightarrow C+D)} >> v_{2\,(A+B\leftarrow C+D)}$$

V bodě N:

$$v_{1\,(A+B\rightarrow C+D)} = v_{2\,(A+B\leftarrow C+D)}$$

$$V_1 = k_1.[A]^a.[B]^b \qquad V_2 = k_2.[C]^c.[D]^d$$

Od bodu N můžeme psát:

$$v_1 = v_2$$

$$k_1.[A]^a.[B]^b = k_2.[C]^c.[D]^d$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c.[D]^d}{[A]^a.[B]^b}$$

$$K = \frac{[C]^c.[D]^d}{[A]^a.[B]^b}$$

Reakční kinetika

Pohled z makrosvěta

⟶ **FORMÁLNÍ REAKČNÍ KINETIKA**

1. Vliv koncentrace na průběh chemické rce

- Rychlost chem. rce → rovnovážná kostan. (**K**):

$$K = \frac{[C]^c.[D]^d}{[A]^a.[B]^b}$$

kde: [A],[B],[C],[D] jsou rovnovážné koncentrace

→ Obecný vztah = Guldberg – Waagův zákon: platí pro libovolný počet reaktantů a produktů.

Reakční kinetika

Pohled z makrosvěta

⟶ **FORMÁLNÍ REAKČNÍ KINETIKA**

2. Vliv teploty na průběh chemické rce

- **Platí Van t Hoffovo pravidlo:**

Zvýšení teploty reaktantů o 10 C → zvýšení reakční rychlosti 2 – 4krát.

- Rovnovážná konstanta je funkcí teploty → rovnovážná konstanta se mění.

Reakční kinetika

Pohled z makrosvěta

⟶ FORMÁLNÍ REAKČNÍ KINETIKA

3. Vliv katalyzátorů na průběh chemické rce

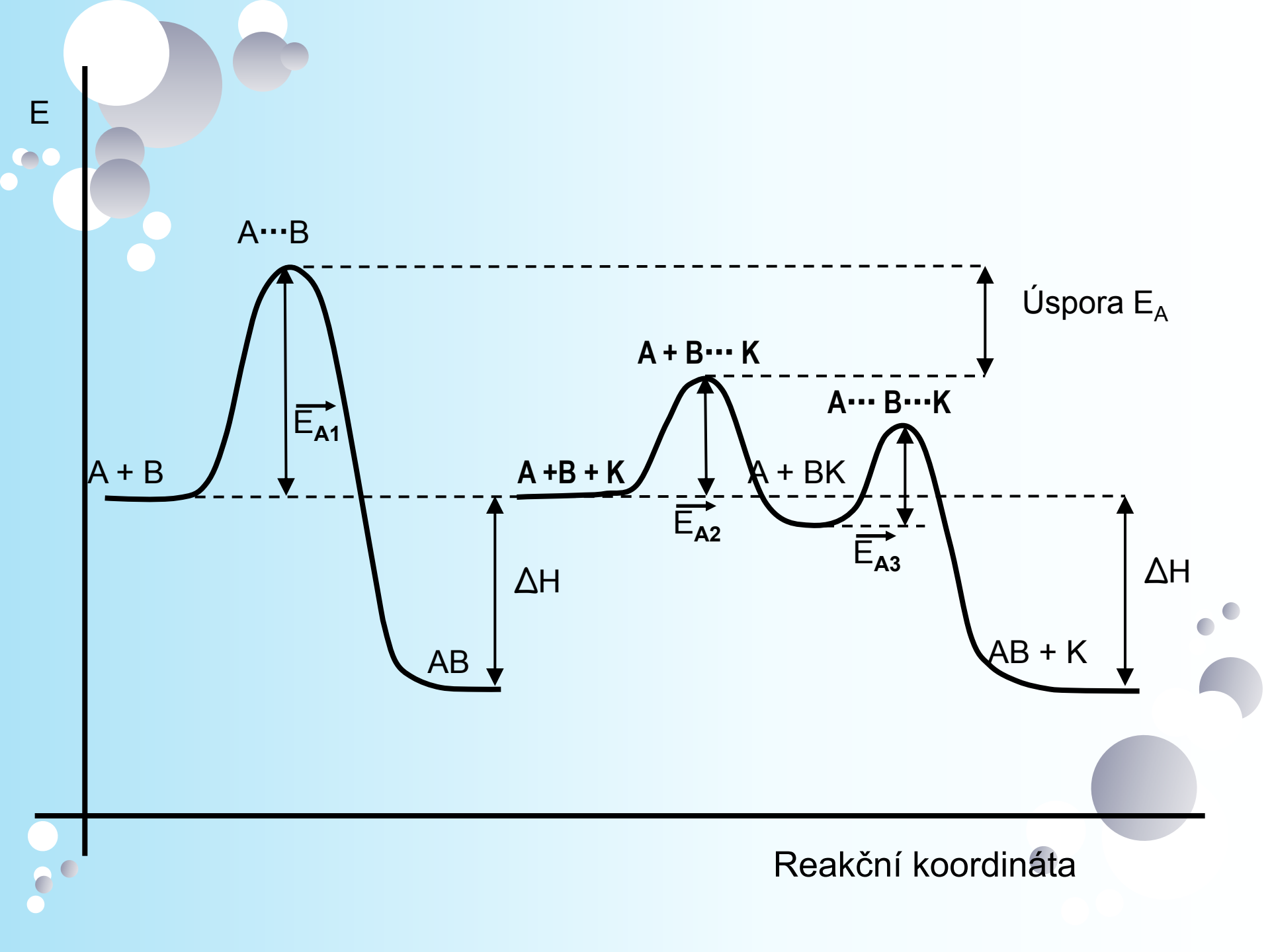
- **katalyzátory =** látky, které se při chemické rci nespotřebovávají, neovlivňují chemickou rovnováhu ani složení systému

- **katalyzátory pouze snižují E_A**

- **průběh katalyzované rce:**

$$A + B \rightarrow AB$$

$$A + B + K \rightarrow AK$$
$$AK + B \rightarrow AB + K$$


E
A···B
Úspora E_A
A + B···K
A··· B···K
$\vec{E}_{A1}$
A + B
A +B + K
A + BK
$\vec{E}_{A2}$
$\vec{E}_{A3}$
ΔH
ΔH
AB
AB + K
Reakční koordináta

Reakční kinetika

Pohled z makrosvěta

⟶ FORMÁLNÍ REAKČNÍ KINETIKA

3. Vliv katalyzátorů na průběh chemické rce

- **typy katalyzátorů:**
  1. **Pozivní – aktivátory:**
     - snižují aktivační energii → **urychlují reakci**
  2. **Negativní – inhibitory:**
     - zvyšují aktivační energii → **zpomalují reakci**

Reakční kinetika

Pohled z makrosvěta

→ **FORMÁLNÍ REAKČNÍ KINETIKA**

3. Vliv katalyzátorů na průběh chemické rce

- **typy katalýzy:**
  1. **Homogenní:**
     - reaktanty a katalyzátor ve stejné fázi
     - např.: rozklad kyseliny mravenčí

       $HCOOH \rightarrow H_2O + CO$ (katalyzátor H^+)

  1. **Heterogenní:**
     - reaktanty a katalyzátor v různé fázi
     - např. syntéza amoniaku z prvků

       $3H_2(g) + N_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$ (kat. Fe)

Použitá literatura

- Maraček, A . a Honza, J. Chemie pro čtyřletá gymnázia. Nakladatelství Olomouc, 1998.
- Jiří Klikorka, Bohumil Hájek, Jiří Votinský. Obecná a anorganická chemie. Praha : SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1989. ISBN 8071820555.
- Přednáška: Obecná chemie 1. ročník MU