



# Chemická kinetika

Mgr. Zdeněk Kříž, Ph. D. a Mgr. Veronika Švandová

## Obsah

<b>1 Kinetika chemických reakcí</b>	<b>2</b>
1.1 Teorie	2
1.1.1 Základní pojmy	2
1.1.2 Reakce nultého řádu	3
1.1.3 Reakce prvního řádu	4
1.1.4 Reakce druhého řádu	6
1.2 Řešené příklady	9
1.3 Příklady k procvičení	10

# 1 Kinetika chemických reakcí

Předmětem zájmu chemické kinetiky je průběh chemických reakcí před ustavením chemické rovnováhy. Kinetika studuje zejména rychlost reakcí, katalytické působení některých látek a mechanismy reakcí, tj. jejich skutečné průběhy na molekulární úrovni.

## 1.1 Teorie

### 1.1.1 Základní pojmy

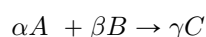
**Rychlost chemické reakce** je definována analogicky jako ve fyzice rychlost tělesa. Rychlost chemické reakce bude závislá na čase stejně jako rychlost tělesa ve fyzice. Při chemické reakci ale dochází ke změně koncentrace jak výchozích látek - jejich spotřebě, tak produktů - nárůst jejich koncentrace. Rychlost chemické reakce tedy vyjádříme jako podíl změny koncentrace za časový úsek.

$$v = \frac{d(c)}{d(t)}$$

Pro snazší zápis budeme pro zápis koncentrace látky  $A$  místo  $c(A)$  používat nám již dobře známý zápis  $[A]$ . Protože při chemické reakci dochází ke spotřebě výchozích látek budeme jejich koncentraci uvádět se záporným znaménkem, naopak produktů při reakci přibývá a proto budeme změnu jejich koncentrace vyjadřovat kladným znaménkem.

$$v = -\frac{d[A]}{d(t)} \text{ pro výchozí látky a } v = \frac{d[C]}{d(t)} \text{ pro produkty.}$$

Jak ale víme z praxe, nemusí vždy rychlost chemické reakce záviset pouze na koncentraci jedné látky a v případě některých reakcí může dokonce záviset na mocnině koncentrace chemické látky, nebo na součinu koncentrací několik látek. Uvažujme reakci:



Při vyjadřování rychlosti chemické reakce tedy využíváme stechiometrické koeficienty.

$$v = -\frac{[A]^\alpha}{d(t)}$$

Dalším důležitým pojmem, který budeme používat je **řád chemické reakce**. Budeme rozlišovat dílčí řád chemické reakce, který bude vyjádřen exponentem (stechiometrickým koeficientem) u koncentrace v rovnici vyjadřující rychlost chemické reakce. Součet dílčích řádů chemické reakce vyjadřuje **celkový řád chemické reakce**.

Uvažujme-li kinetickou rovnici:

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

hovoříme o dílčím řádu reakce  $\alpha$  vůči koncentraci látky  $A$  a dílčím řádu reakce  $\beta$  vůči koncentraci látky  $B$ . Celkový řád reakce je roven součtu  $\alpha + \beta$ .

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

Dalším důležitým pojmem v kinetice chemických reakcí je **rychlostní konstanta** -  $k$ . 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. 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.

V případě chemické reakce probíhající v plynné fázi budeme místo koncentrací látek používat jejich parciální tlaky.

### 1.1.2 Reakce nultého řádu

Pro tento druh chemických reakcí je charakteristické, že reakce probíhá konstantní rychlostí a není závislá na koncentraci reagujících látek. Matematicky tento vztah vyjádříme:

$$v = k [A]^0 [B]^0$$

tedy

$$v = k \cdot 1 \cdot 1 = k$$

Rovnici rychlosti chemické reakce můžeme zapsat následovně:

$$-\frac{dc}{dt} = k$$

Tuto diferenciální rovnici můžeme řešit metodou separace proměnných.

$$-dc = k \cdot dt$$

$$dc = -k \cdot dt$$

Před integrací musíme ještě stanovit meze, protože řešíme reálný případ, který probíhá v konečném časovém úseku a za určité počáteční koncentrace. Příklad řešíme pro koncentraci reaktantu, který se v průběhu chemické reakce spotřebovává, proto je před změnou koncentrace záporné znaménko. Integraci budeme provádět pro časový úsek v čase od 0 do času  $t$ . Na počátku bude koncentrace reaktantu  $c_0$  a po čase  $t$  bude koncentrace reaktantu rovna hodnotě  $c$ . Matematicky zapsáno:

$$\int_{c_0}^c dc = -k \int_0^t dt$$

$$[c]_{c_0}^c = -k[t]_0^t$$

$$c - c_0 = -k(t - 0)$$

$$c_0 - c = k t$$

Jak zjistíme dále, bude mít rychlostní konstanta různé jednotky pro různé řády chemických reakcí. V našem případě určíme jednotku rychlostní konstanty následovně.

$$k = \frac{c_0 - c}{t}$$

koncentrace je udávána v jednotkách  $mol.dm^{-3}$ , čas je v sekundách  $s$ . Rychlostní konstanta má tedy jednotku:

$$mol.dm^{-3}.s^{-1} = \frac{mol}{dm^3.s}$$

Dalším důležitým ukazatelem kinetiky chemické reakce je **poločas chemické reakce**. Podobně jako v případě radioaktivního rozpadu hovoříme o poločasu rozpadu látky, je poločas chemické reakce definován jako čas, kdy sledovaná koncentrace reaktantu poklesne na polovinu. V čase  $t$  je tedy koncentrace rovna  $\frac{1}{2}c_0$ . Kinetická rovnice má tedy tvar:

$$c_0 - \frac{1}{2}c_0 = k .t$$

$$\frac{1}{2}c_0 = k .t$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{c_0}{2k}$$

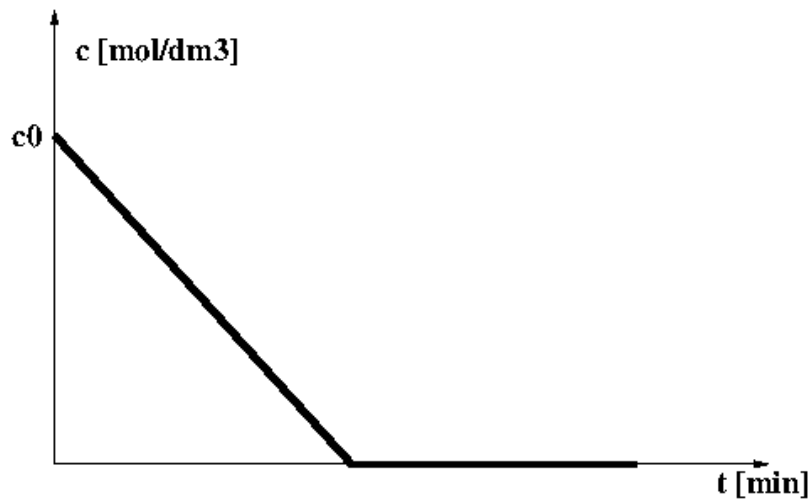
Poslední otázkou je, jak vypadá graf rychlosti chemické reakce. Na osu  $x$  budeme vynášet průběh sledovaného času a na osu  $y$  koncentraci sledované látky. Grafem bude přímka, jak ukazuje následující obrázek:

Směrnice přímky je rovna rychlostní konstantě  $k$ .

### 1.1.3 Reakce prvního řádu

V tomto případě je rychlost chemické reakce závislá na první mocnině koncentrace jedné sledované látky  $v = k [A]$ . Rychlost rovnice reakce nultého řádu můžeme zapsat následovně:

$$-\frac{dc}{dt} = k .c$$



**OBRÁZEK 1:** Graf rychlosti chemické reakce pro reakci nultého řádu

I v tomto případě řešíme diferenciální rovnici metodou separace proměnných a opět integrujeme pro časový úsek od 0 do  $t$  a koncentrace od  $c_0$  do  $c$ .

$$-dc = k \cdot c \cdot dt$$

$$\frac{dc}{c} = -k dt$$

$$\int_{c_0}^c = -k \int_0^t dt$$

$$[\ln c]_{c_0}^c = -k \cdot t$$

$$\ln c - \ln c_0 = -kt$$

Protože rozdíl logaritmů hodnot je roven logaritmu podílu daných hodnot, můžeme rovnici přepsat do tvaru:

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt$$

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt$$

Již z tohoto výsledku je zřejmé, že rychlostní konstanta bude mít pro reakci 1. řádu jinou jednotku, než pro reakci nultého řádu. Proto si ji odvodíme.

$$k = \frac{\ln \frac{c_0}{c}}{t}$$

V čitateli zlomku máme přirozený logaritmus podílu koncentrací, tedy bezrozměrnou veličinu. Ve jmenovateli je jednotka času, tedy sekunda  $s$ . Rychlostní konstanta má tedy jednotku  $s^{-1}$ .

Podobně jako v předchozím případě si odvodíme poločas chemické reakce 1. řádu.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \cdot \ln\left(\frac{c_0}{\frac{1}{2}c_0}\right) = \frac{1}{k} \cdot \ln\left(\frac{1}{\frac{1}{2}}\right) = \frac{1}{k} \ln 2$$

Výsledná rovnice má tvar:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$$

Je vidět, že poločas chemické reakce 1. řádu nezávisí na počáteční koncentraci výchozí látky.

#### 1.1.4 Reakce druhého řádu

Pro reakci 2. řádu můžeme uvažovat dva rozdílné případy. V prvním bude rychlost chemické reakce závislá na koncentraci jedné látky, ale na její druhé mocnině. Druhý, ale komplikovanější případ nastane, je-li rychlost chemické reakce závislá na koncentraci dvou výchozích látek. Protože součet mocnin koncentrací musí být roven dvěma, bude rychlost závislá na první mocnině koncentrace obou výchozích látek. Nejdříve ale vyřešíme jednodušší první případ.

**Reakce druhého řádu pro případ, kdy je rychlost chemické reakce závislá na koncentraci pouze jedné látky**

V tomto případě lze rychlost chemické reakce vyjádřit rovnicí:

$$v = k \cdot [A]^2$$

nebo také:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c^2$$

Tuto diferenciální rovnici řešíme stejně jako předchozí pomocí metody separace proměnných. Postup řešení vypadá následovně:

$$\frac{dc}{c^2} = -k \cdot dt$$

$$\left[-\frac{1}{c}\right]_{c_0}^c = -k \cdot [t]_0^t$$

$$-\frac{1}{c} - \left(-\frac{1}{c_0}\right) = -k.t$$

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k .t$$

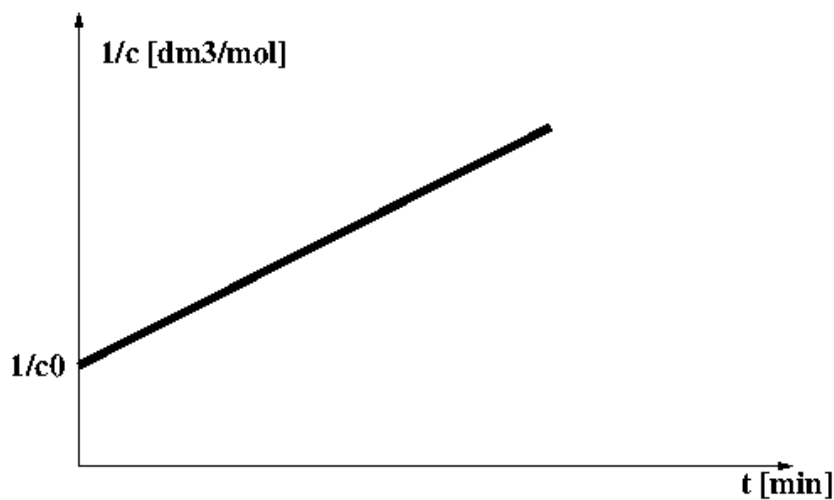
Stejně jako v předchozích případech, i zde se podíváme na jednotky rychlostní konstanty chemické reakce. Opět vidíme, že i v tomto případě bude mít rychlostní konstanta opět jiný rozměr. Osamostatněním rychlostní konstanty získáme:

$$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right)$$

jednotka rychlostní konstanty tedy bude:

$$dm^3 . mol^{-1} . s^{-1}$$

Pro vytvoření grafu bude výhodnější na osu  $y$  vynést hodnoty  $\frac{1}{c}$  než hodnoty koncentrace  $c$ .



**OBRÁZEK 2:** Graf závislosti změny koncentrace reaktantu v čase pro chemickou reakci 2. řádu

**Reakce druhého řádu pro případ, kdy rychlost chemické reakce závisí na koncentraci dvou látek**

Pro tento případ má rovnice rychlosti chemické reakce ve tvaru:

$$v = k . [A] . [B]$$

rovnici v diferenciálním tvaru vyjádříme následovně:

$$-\frac{da}{dt} = k . a . b$$

Aplikace separace proměnných nás ale v tomto případě nepovede k přímému řešení, proto bude nutno provést následující úpravu. Předpokládejme, že koncentrace obou látek se bude snižovat stejnou rychlostí a použijeme hodnoty počátečních koncentrací. Potom změnu koncentrace látek můžeme vyjádřit následujícími rovnicemi:

$$a = a_0 - x$$

$$b = b_0 - x$$

Protože počáteční koncentrace  $a_0$  a  $b_0$  jsou konstantní, lze diferenciály změn vyjádřit rovnicí:

$$\frac{da}{dx} = -1$$

Diferenciální rovnice bude mít tedy tvar:

$$\int_0^x \frac{dx}{(a_0 - x)(b_0 - x)} = k \int_0^t dt$$

Obrdželi jsme integrál racionální lomené funkce a proto využijeme znalostí z rozkladu na parciální zlomky a jejich integraci. Zlomek z levé strany rovnice tedy rozložíme na parciální zlomky a ty potom budeme integrovat.

$$\frac{1}{(a_0 - x)(b_0 - x)} = \frac{P}{a_0 - x} + \frac{Q}{b_0 - x}$$

$$1 = P(b_0 - x) + B(a_0 - x)$$

pro  $x = b_0$  získáme výraz:  $1 = Q(a_0 - b_0)$  tedy  $Q = \frac{1}{a_0 - b_0}$

podobně pro  $x = a_0$  získáme výraz:  $1 = P(b_0 - a_0)$  tedy  $P = \frac{1}{b_0 - a_0}$  dosazením do původní rovnice získáme výraz:

$$\frac{1}{(a_0 - x)(b_0 - x)} = \frac{1}{(a_0 - x)(b_0 - a_0)} + \frac{1}{(b_0 - x)(a_0 - b_0)}$$

$$\frac{1}{(a_0 - x)(b_0 - x)} = \frac{1}{(a_0 - x)(b_0 - a_0)} - \frac{1}{(b_0 - x)(b_0 - a_0)}$$

zavedením do původní diferenciální rovnice a integrací získáme:

$$\frac{1}{b_0 - a_0} \int_0^x \left( \frac{1}{a_0 - x} - \frac{1}{b_0 - x} \right) dx = k \int_0^t dt$$

Integrál na levé straně rovnice lze rozdělit na dva integrály:



$$\int_0^x \frac{1}{a_0 - x} dx = \left[ -\frac{1}{-1} \ln(a_0 - x) \right]_0^x = -\ln(a_0 - x) + \ln(a_0) = \ln \frac{a_0}{a_0 - x}$$

Podobně integrujeme i druhý zlomek, dosazením a integrálů získáme:

$$\frac{1}{b_0 - a_0} \left( \ln \frac{a_0}{a_0 - x} - \ln b_0 b_0 - x \right) = kt$$

$$\frac{1}{b_0 - a_0} \ln \frac{a_0(b_0 - x)}{b_0(a_0 - x)} = kt$$

protože jsme na začátku použili výrazy  $a = a_0 - x$  a  $b = b_0 - x$ , dosazením dostaneme finální podobu rovnice:

$$\frac{1}{b_0 - a_0} \ln \frac{b \cdot a_0}{a b_0} = kt$$

Vidíme, že odvození rovnic pro reakce vyšších řádů nebude bez patřičného matematického aparátu možné a je nad rámec našeho studia. Zájemce o tuto problematiku odkazujeme na uvedenou odbornou literaturu.

## 1.2 Řešené příklady

**Příklad 1.** Esterifikace  $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$  byla sledována měřením koncentrace kyseliny octové po dobu 31 minut a výsledky byly zapisovány do tabulky. Objem systému a teplota reakční směsi se během reakce nemění. Určete rychlost chemické reakce v čase  $t = 30 \text{ min}$ , dále určete rychlost úbytku koncentrace ethanolu (koncentrace na začátku reakce byla  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a také rychlost přírůstku koncentrace esteru pro případ, kdy jeho počáteční koncentrace byla nulová.

=1.2mm /

---

čas reakce [min] 0 ... 29 30 31

---

koncentrace kys. octové [ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ] 0.5...0.1010.1000.099

---

**Řešení.** Pro případ, kdy jsou rozdíly koncentrací malé lze rychlost vypočítat jako poměr diferencí koncentrace a času. Rozdíl koncentrací mezi 29. a 30. minutou je  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  pro časovou diferencí 1 min. rychlost chemické reakce je tedy  $\frac{0.001}{1}$ . Z tabulky plyne, že počáteční koncentrace kyseliny octové je  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Z látkové bilance je zřejmé, že úbytek koncentrace reaktantů a přírůstek koncentrace produktů mají stejné hodnoty. Úbytek koncentrace kyseliny octové je po 30 minutách roven  $0.5 - 0.1 = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , úbytek koncentrace ethanolu je  $1 - 0.4 = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Přírůstek koncentrace esteru je roven  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

**Příklad 2.** Uvažujme chemickou reakci  $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$ , pro jejíž rychlost platí vztah  $v = k [NO]^2 [Cl]$  a rychlostní konstanta  $k = 3.84 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Vypočítejte rychlost reakce pro reakční nádobu o objemu  $2.50 \text{ dm}^3$ , která obsahuje  $4.00 \text{ mol NO}$  a  $3.50 \text{ mol Cl}_2$ . Jak se změní rychlost reakce, použijeme-li poloviční množství NO.

*Řešení.* Nejdříve musíme vypočítat koncentrace reaktantů.

$$[NO] = \frac{4.00}{2.50} = 1.60 \text{ mol.dm}^{-3}$$

$$[Cl_2] = \frac{3.50}{2.50} = 1.40 \text{ mol.dm}^{-3}$$

Dosazením do rychlostní rovnice získáme hodnotu:

$$v = 3.84 \cdot 10^{-4} \cdot (1.60)^2 \cdot (1.40) = 1.38 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Protože rychlost reakce závisí na druhé mocnině koncentrace  $NO$ , při použití polovičního množství bude rychlost reakce čtvrtinová.

### 1.3 Příklady k procvičení

**Příklad 3.** 1) Látka  $X$  se rozpadá reakcí 1.řádu. Za dobu  $t$  se rozpadne  $\frac{1}{3}$  původního množství této látky. Kolik z původního množství látky  $X$  zbývá po uplynutí doby  $3t$ ?

2) Při studiu reakce 1. řádu bylo zjištěno, že koncentrace reaktantu poklesne na 12,5

3) Jedním z nejproslulejších přírodních jevů, které se řídí reakční kinetikou 1. řádu je radioaktivní rozpad. Poločas rozpadu tritia je 12.5 roku. Stanovením obsahu tohoto radioaktivního prvku v kapalinách lze určit stáří vzorku. Vypočtete stáří vína, které vykazovalo oproti letošnému ročníku desetkrát nižší radioaktivitu. (Uvažujte ideální skladování bez vnějších zásahů.)

4) Pro rychlostní konstantu rozkladu divinyletheru na ethylen a acetaldehyd  $CH_2 = CH - O - CH = CH_2(g) \rightarrow CH_2 = CH_2(g) + CH_3CHO(g)$  byla při teplotě  $530^\circ C$  zjištěna hodnota  $0,3289 \text{ s}^{-1}$ . Vycházíme-li z čistého divinyletheru, za jak dlouho od počátku reakce se jeho koncentrace sníží na 10 % původní hodnoty?

5) Nitramid ( $M = 62,029 \text{ g.mol}^{-1}$ ) se v alkalickém prostředí rozkládá reakcí prvního řádu  $NH_2NO_2 = N_2O(g) + H_2O$ . Z 50 mg  $NH_2NO_2$  rozpuštěných v roztoku bylo po 70 minutách získáno  $6,19 \text{ cm}^3$  suchého  $N_2O$  (menopi  $287K$  a  $101kPa$ ). Vypotejte rychlostní konstantu a poloas rozkladu nitramidu.

*Řešení.* 1) 29.62

2)  $0.06 \text{ mol.dm}^{-3}$

3) 41.5 roku

4) 7 s.

5)  $k = 5,616 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $t_{\frac{1}{2}} = 123,4 \text{ min}$ .