

REAKČNÍ KINETIKA

se zabývá rychlostí chemických reakcí.

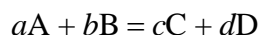
1. ZÁKLADNÍ POJMY

Definice reakční rychlosti, v , pro reakce probíhající za konstantního objemu

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} \quad [v] = \text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$$

Rychlostní rovnice

obecně vyjadřuje vztah mezi reakční rychlostí a složením reakční směsi. U většiny reakcí reakční rychlost závisí pouze na koncentraci výchozích složek. Pro reakci popsanou stechiometrickou rovnicí



pak lze rychlostní rovnici vyjádřit ve tvaru

$$v = k c_A^\alpha c_B^\beta$$

kde

c_A, c_B jsou okamžité koncentrace výchozích složek \Rightarrow okamžitá rychlost této reakce s časem klesá,

k je **rychlostní konstanta**, konstanta nezávislá na koncentraci, ale závislá na teplotě,

α, β jsou **dílčí reakční řády**, α je dílčí reakční řád vzhledem ke složce A, β vzhledem ke složce B.

$$\alpha + \beta = \text{reakční řád}$$

Dílčí reakční řády obecně nemají žádnou souvislost se stechiometrickými koeficienty a a b . Dílčí reakční řády jsou formální veličiny, které je nutno stanovit experimentálně. Reakční řád může nabývat různých nezáporných hodnot. Existují však i reakce, které nemají řád.

Mechanismus reakce

je sled elementárních reakcí (kroků), jejichž souhrn představuje stechiometrickou rovnici. Stechiometrická rovnice vyjadřuje, v jakých poměrech spolu látky reagují. Elementární reakce říká, jaké **částice** spolu interagují, a jejich vzájemná interakce vede k chemické přeměně. Pro elementární reakce platí, že dílčí reakční řády odpovídají stechiometrickým koeficientům rovnice.

U elementárních reakcí se zavádí další pojem: **molekularita reakce**.

Molekularita reakce udává počet částic, jejichž vzájemná interakce vede k chemické přeměně.

Reakce

- monomolekulární – přeměna jedné molekuly,
- bimolekulární - vzájemná interakce dvou částic, nejčastější ,
- trimolekulární - současná interakce (srážka) tří částic, málo pravděpodobné.

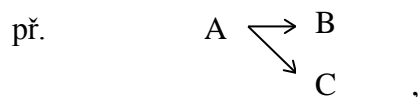
Rychlostní rovnice má zcela zásadní význam v reakční kinetice:

- Praktický význam - známe-li rychlostní rovnici pro danou reakci, můžeme určit (předpovědět) složení reakční směsi v jakémkoliv čase.
- Teoretický význam - rychlostní rovnice je vodítkem k odhalení mechanismu reakce.

Klasifikace reakcí z hlediska reakční kinetiky:

- **reakce elementární (izolované)** - reakce 1. řádu,
- reakce 2. řádu,
- reakce 3. řádu,
- **reakce simultánní** - reakce skládající se z více elementárních kroků probíhajících současně

- **bočné** - ze stejných výchozích látek vznikají různé produkty rozdílnou rychlostí,



- **zvratné** - probíhají dvě elementární reakce v opačném směru,



- **následné** - reakce probíhá přes meziprodukty,



- **komplexní** - složité reakce - jsou kombinací předchozích typů,



2. RYCHLOSTNÍ ROVNICE

Rychlostní rovnice je diferenciální rovnicí představující závislost reakční rychlosti na koncentraci. Pro vyjádření závislosti koncentrace jednotlivých složek reakce na čase je třeba vyřešit příslušnou diferenciální rovnici a tak získat tzv. integrální rychlostní rovnici.

Reakce elementární

Reakce monomolekulární – rychlostní rovnice 1. řádu

Reakci vystihuje obecná rovnice



a platí pro ni rychlostní rovnice

$$v = kc_A \quad [k] = \text{s}^{-1}$$
$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$$

Řešení diferenciální rovnice pro počáteční podmínku:

$$t = 0: c_A = c_{A,0}$$

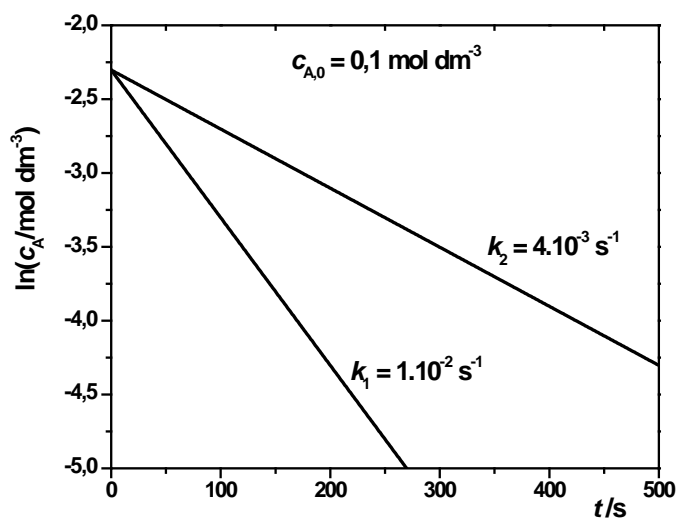
$$\int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = -\int_0^t k dt$$

Integrální rovnice ve dvou tvarech

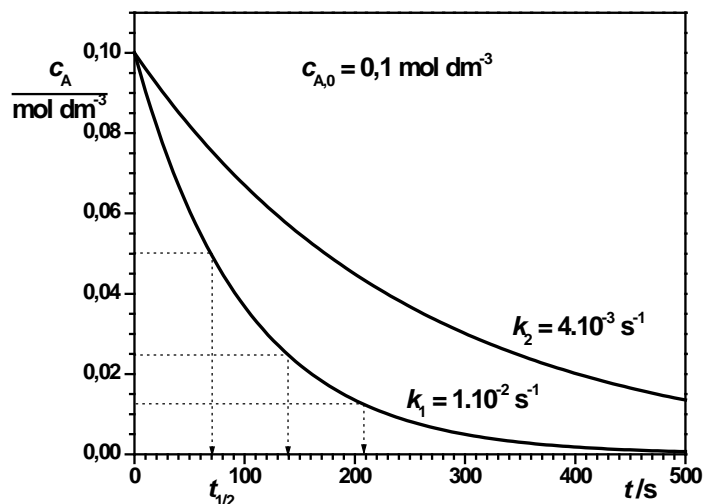
- $\ln \frac{c_A}{c_{A,0}} = -kt$

$$\ln c_A = \ln c_{A,0} - kt$$

Rychlostní konstantu lze určit ze směrnice dané lineární závislosti.



- $c_A = c_{A,0} e^{-kt}$



Poločas reakce, $t_{1/2}$ = čas, za který se přemění právě polovina z počátečního množství výchozí látky,

$$t = t_{1/2} : c_A = \frac{c_{A,0}}{2}$$

$$\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

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

↓

Poločas reakce prvního řádu je konstantní.

Okamžitá koncentrace produktu

Pro reakci



a počáteční podmínky

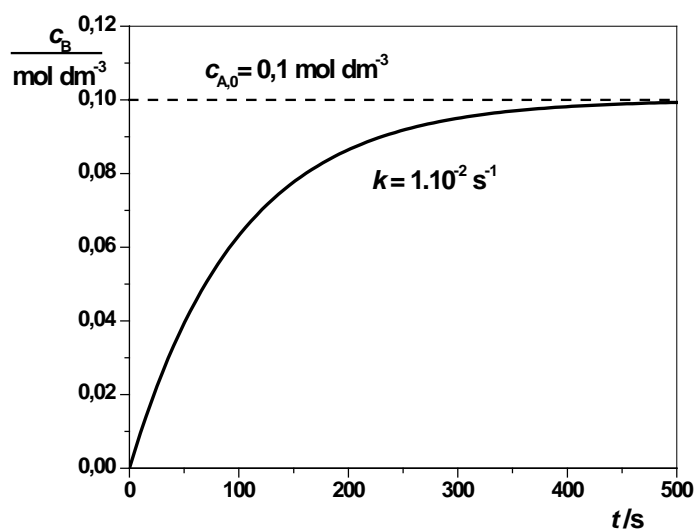
$$t = 0: \quad c_A = c_{A,0}$$

$$c_B = 0$$

musí v kterémkoliv čase platit

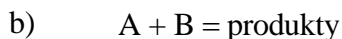
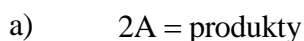
$$c_A + c_B = c_{A,0}$$

$$c_B = c_{A,0} (1 - e^{-kt})$$



Reakce bimolekulární – rychlostní rovnice 2. řádu

Stechiometrické rovnice



Rychlostní rovnice - diferenciální

$$v = kc_A^2$$

$$v = kc_Ac_B$$

Řešení diferenciálních rovnic

ad a)

$$-\frac{1}{2} \frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$$

Počáteční podmínka:

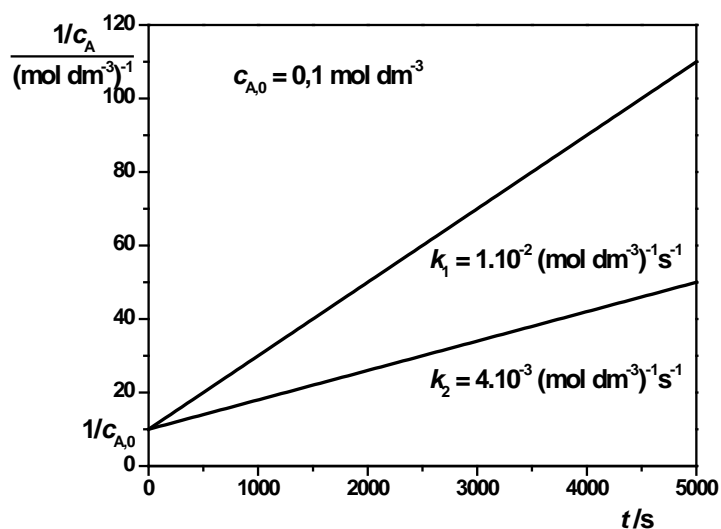
$$t = 0: c_A = c_{A,0}$$

$$\int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^2} = -2 \int_0^t k dt$$

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{A,0}} + 2kt$$

⇓

Budeme-li vynášet závislost $1/c_A$ vers. t , dostaneme přímku, z jejíž směrnice můžeme určit k .

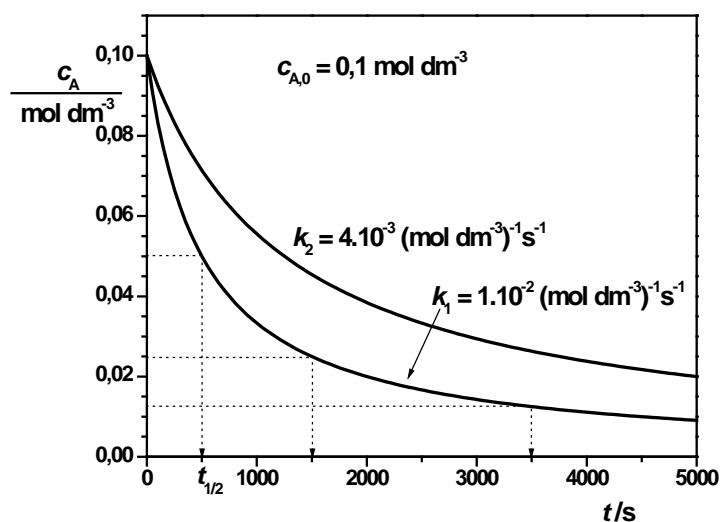


$$c_A = \frac{c_{A,0}}{2kct_{A,0} + 1}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{2kc_{A,0}}$$

⇓

Poločas reakce 2. řádu je nepřímo úměrný počáteční koncentraci výchozí látky.



ad 2)

$$v = k c_A c_B$$

Reakční rychlost a okamžité koncentrace obou složek lze vyjádřit pomocí jedné proměnné - rozsahu reakce uskutečněného v jednotkovém objemu, x

$$dx = \frac{d\xi}{V}$$

$$dx = -dc_A = -dc_B$$

$$v = \frac{dx}{dt}$$

Pro počáteční podmínku

$$t = 0: \quad c_A = c_{A,0}$$

$$c_B = c_{B,0}$$

pak v čase t platí

$$c_A = c_{A,0} - x$$

$$c_B = c_{B,0} - x.$$

Rychlostní rovnice tedy nabývá tvaru

$$\frac{dx}{dt} = k(c_{A,0} - x)(c_{B,0} - x).$$

Tato diferenciální rovnice má při splnění podmínky

$$c_{A,0} \neq c_{B,0}$$

řešení ve tvaru

$$\frac{1}{c_{B,0} - c_{A,0}} \ln \frac{c_{A,0} c_B}{c_A c_{B,0}} = kt.$$

Reakce trimolekulární – rychlostní rovnice 3. řádu

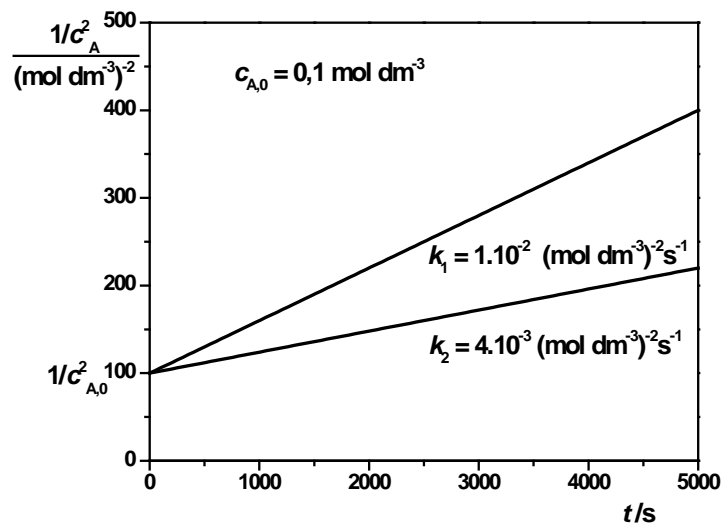
Stechiometrické rovnice	Rychlostní rovnice - diferenciální
a) 3A = produkty	$v = kc_A^3$
b) 2A + B = produkty	$v = kc_A^2c_B$
c) A + B + C = produkty	$v = kc_Ac_Bc_C$

Princip řešení je shodný jako u reakcí 2. řádu.

Výsledné vztahy pro reakce typu a) jsou analogické reakcím 2. řádu typu a):

$$\frac{1}{c_A^2} = \frac{1}{c_{A,0}^2} + 6kt$$

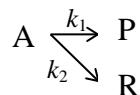
$$t_{1/2} = \frac{1}{2kc_{A,0}^2}$$



Reakce simultánní

Reakce bočné (konkurenční)

Nejjednodušší případ - dvě monomolekulární reakce:



Pro časovou změnu koncentrace látky A platí

$$-\frac{d c_A}{d t} = k_1 c_A + k_2 c_A = (k_1 + k_2) c_A .$$

Řešením této diferenciální rovnice pro počáteční podmínku

$$t = 0: \quad c_A = c_{A,0}$$

je integrální rovnice

$$c_A = c_{A,0} e^{-(k_1+k_2)t}$$

(analogie s reakcí 1. řádu).

Pro časovou změnu koncentrací produktů platí

$$\frac{d c_P}{d t} = k_1 c_A ,$$

$$\frac{d c_R}{d t} = k_2 c_A .$$

Podílem těchto dvou rovnic je vztah

$$\frac{\frac{d c_P}{d t}}{\frac{d c_R}{d t}} = \frac{k_1}{k_2} .$$

⇓

Poměr rychlostí vzniku produktů P a R je konstantní a je roven poměru příslušných rychlostních konstant.

Jestliže v čase $t = 0$, je $c_P = c_R = 0$, musí v čase t platit

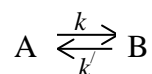
$$\frac{c_P}{c_R} = \frac{k_1}{k_2} .$$

⇓

Poměr aktuálních koncentrací produktů P a R je konstantní.

Reakce zvrtné

Nejjednodušší případ - reakce v obou směrech jsou reakcemi monomolekulárními:



$$\frac{dc_A}{dt} = -kc_A + k'c_B$$

Pro počáteční podmínku

$$t = 0: \quad c_A = c_{A,0} \quad c_B = 0$$

musí v kterémkoliv čase platit

$$c_A + c_B = c_{A,0}$$

a rychlostní rovnici lze vyjádřit ve tvaru

$$\frac{dc_A}{dt} = -(k+k')c_A + k'c_{A,0} .$$

Po separaci proměnných, integraci pomocí substituce a dalších matematických úpravách se získá pro závislost okamžité koncentrace složky A na čase vztah

$$c_A = c_{A,0} \frac{ke^{-(k+k')t} + k'}{k+k'} .$$

Koncentrace v čase $t = \infty$:

$$c_{A,\infty} = \frac{k'}{k+k'} c_{A,0} \quad c_{B,\infty} = c_{A,0} \frac{k}{k+k'}$$

Rychlost úhrnné reakce v čase $t = \infty$:

$$v = -k \frac{k'}{k+k'} c_{A,0} + k' \frac{k}{k+k'} c_{A,0} = 0 .$$

⇓

Rychlosti přímé a zpětné reakce jsou stejné, nikoliv však nulové.

⇓

Složení reakční směsi je konstantní.

⇓

Reakce dospěla do rovnováhy – tzv. dynamická rovnováha.

Teoreticky dojde k ustavení rovnováhy až v čase $t = \infty$, prakticky se rovnováha může ustavit i ve zlomku sekundy.

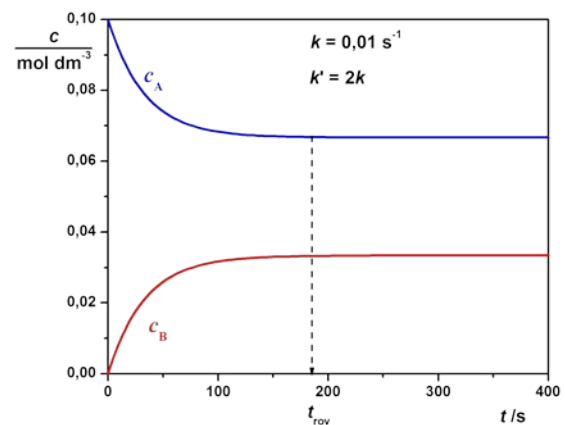
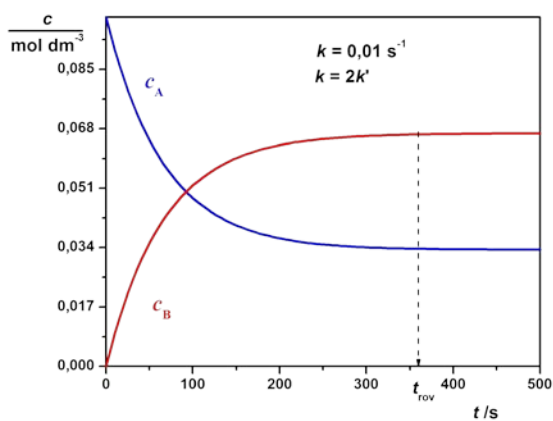
Na základě kinetického popisu lze dospět ke vztahu pro rovnovážnou konstantu vyjádřenou pomocí koncentrací jednotlivých složek v rovnovážné reakční směsi

$$K_c = \frac{c_{B,\infty}}{c_{A,\infty}} = \frac{k}{k'}$$

↓

Je-li známa rovnovážná konstanta a rychlostní konstanta přímé reakce, lze z tohoto vztahu určit rychlostní konstantu reakce zpětné. Dále je možné tohoto výsledku využít ke schematickému znázornění závislosti koncentrací složek reakce na čase.

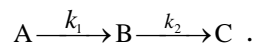
Grafické znázornění příslušných teoreticky odvozených závislostí



t_{rov} – představuje čas, kdy se prakticky ustavila rovnováha.

Reakce následné

Nejjednodušší případ – dvě na sebe navazující monomolekulární reakce:



Pro časové změny koncentrací jednotlivých složek platí:

$$(1) \quad \frac{d c_A}{d t} = -k_1 c_A$$

$$(2) \quad \frac{d c_B}{d t} = k_1 c_A - k_2 c_B$$

$$(3) \quad \frac{d c_C}{d t} = k_2 c_B$$

Řešení těchto diferenciálních rovnic pro počáteční podmínky:

$$t = 0 : c_A = c_{A,0}, \quad c_B = c_C = 0$$

ad (1)

Jedná se o rychlostní rovnici 1. řádu, tedy platí

$$c_A = c_{A,0} e^{-k_1 t} .$$

ad (2)

Předchozí vztah dosadíme do rovnice (2)

$$\frac{d c_B}{d t} = k_1 c_{A,0} e^{-k_1 t} - k_2 c_B ,$$

získáme tzv. lineární diferenciální rovnici, která má řešení ve tvaru

$$c_B = c_{A,0} \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) .$$

ad (3)

Dva způsoby řešení

- Za c_B dosadíme do diferenciální rovnice (3) a tuto řešíme.
- Pro dané počáteční podmínky musí v kterémkoliv čase platit

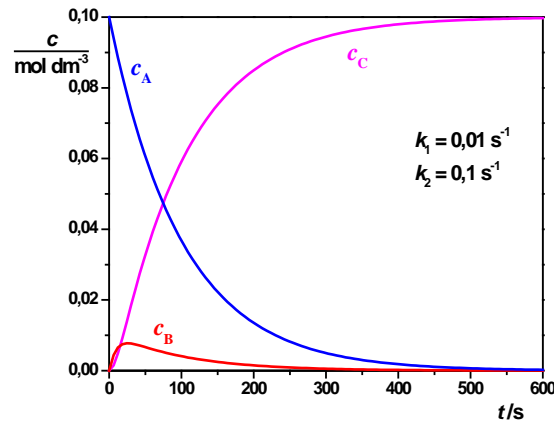
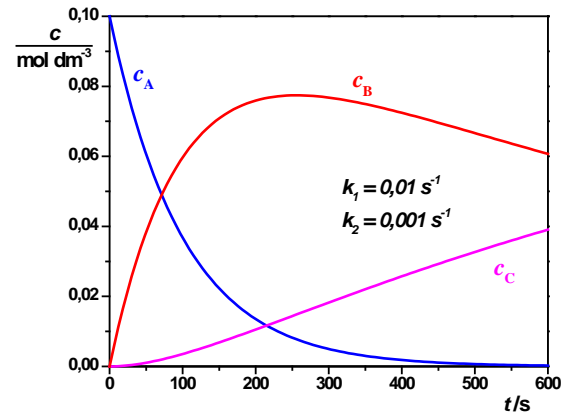
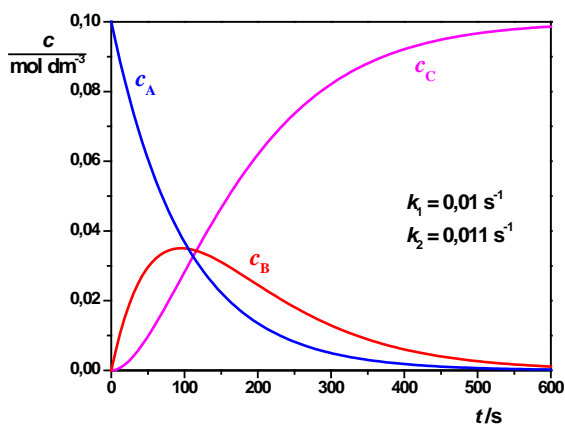
$$c_A + c_B + c_C = c_{A,0} .$$

Pro c_C tedy dostaneme

$$c_C = c_{A,0} - c_{A,0} e^{-k_1 t} - c_{A,0} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$c_C = c_{A,0} \left\{ 1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right\}.$$

Grafické znázornění časového průběhu koncentrací složek reakce pro různé poměry rychlostních konstant:



Čas, ve kterém meziprodukt B dosáhne maximální koncentrace:

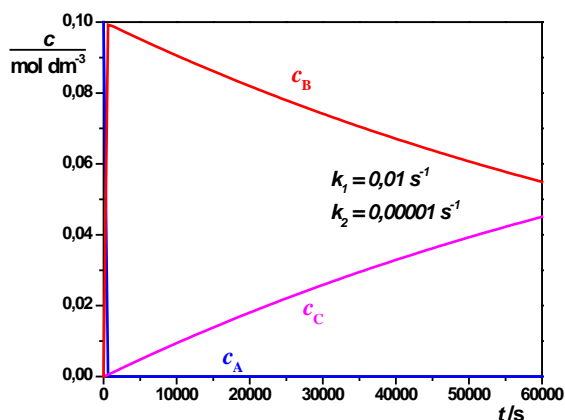
$$\frac{d c_B}{d t} = 0$$

$$t_{\max} = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2}.$$

Závislost koncentrace celkového produktu reakce v případech, kdy jeden z elementárních kroků má podstatně nižší rychlostní konstantu než druhý

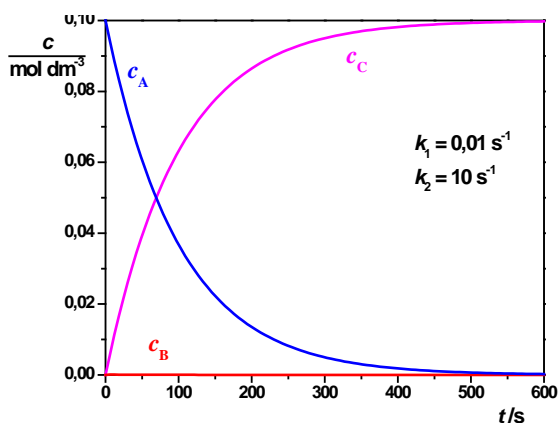
- $k_1 \gg k_2$

$$\left. \begin{array}{l} e^{-k_2 t} \gg e^{-k_1 t} \\ k_2 - k_1 \cong -k_1 \end{array} \right\} \Rightarrow c_C = c_{A,0} (1 - e^{-k_2 t})$$



- $k_2 \gg k_1$

$$\left. \begin{array}{l} e^{-k_1 t} \gg e^{-k_2 t} \\ k_2 - k_1 \cong k_2 \end{array} \right\} \Rightarrow c_C = c_{A,0} (1 - e^{-k_1 t})$$



Koncentrace produktu a tedy kinetika celého procesu je určována menší rychlostní konstantou, tedy pomalejším krokem. Tento závěr lze zobecnit:

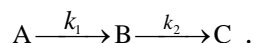
rychlost vzniku výsledného produktu následné reakce je určována rychlostí nejpomalejšího kroku.

Aproximace stacionárního stavu (Bodensteinova aproximace)

Tato aproximace vychází z předpokladu, že koncentrace všech meziproductů jsou v průběhu celé reakce zanedbatelně malé, takže jejich časová změna je zanedbatelná

$$\forall \text{ meziproduct : } \frac{dc}{dt} = 0 .$$

Aplikace aproximace stacionárního stavu na reakci:



Předpoklad bude splněn pro $k_2 \gg k_1$!

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B = 0$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B = k_1 c_A,$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_1 c_{A,0} e^{-k_1 t}$$

$$c_C = k_1 c_{A,0} \int_0^t e^{-k_1 t} dt$$

$$c_C = c_{A,0} (1 - e^{-k_1 t})$$

⇓

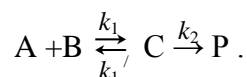
Získali jsme stejný vztah jako při exaktním řešení, nyní ovšem podstatně snadněji.

Aproximace stacionárního stavu usnadňuje a v mnohých případech umožňuje analytické řešení příslušných diferenciálních rovnic.

Komplexní reakce

jsou reakce, při kterých se uplatní kombinace předchozích typů. Uvedeme si pouze jeden příklad.

Následná reakce se zvratným krokem



V případě, že $k_1' \gg k_2$, lze uvažovat ustavení rovnováhy mezi výchozími látkami a meziproduktem C, jedná se o tzv. "**pre-equilibrium**" mechanismus.

Při řešení toho reakčního schéma lze koncentraci meziprojektu vyjádřit z rovnovážné konstanty K_c (zde $[K_c] = (\text{mol dm}^{-3})^{-1}$)

$$K_c = \frac{c_C}{c_A c_B} = \frac{k_1}{k_1'}$$

a pro rychlost tvorby výsledného produktu P pak platí rychlostní rovnice 2. řádu

$$\frac{dc_P}{dt} = k_2 c_C = k_2 K_c c_A c_B = \frac{k_2 k_1}{k_1'} c_A c_B.$$

3. EXPERIMENTÁLNÍ METODY RK

Cíl:

Experimentální stanovení rychlostní rovnice.

Postup:

1. krok – určení konverzních křivek: $c = f(t)$,
2. krok – analýza konverzních křivek – stanovení rychlostní konstanty a dílčích reakčních řádů.

ad 1.

Metody používané k získání konverzních křivek závisí na druhu reaktantů a na rychlosti s jakou koncentrační změny probíhají.

V závislosti na rychlosti reakce se používají metody

- diskontinuální,
- kontinuální,
- relaxační.

Diskontinuální metoda spočívá v odebrání malého vzorku z reakční směsi v určitých časových intervalech a následné analýze tohoto vzorku. Lze ji použít pro velmi pomalé reakce. Nebo lze využít tzv. zhašecích metod, při kterých se nechá reakce probíhat určitou dobu a poté se nějakým způsobem průběh reakce zastaví a reakční směs se zanalyzuje. Např. reakce probíhající při vyšší teplotě lze zastavit náhlým ochlazením.

Při kontinuální analýze se sleduje celý reakční systém v reálném čase.

Relaxační metody se používají pro velmi rychlé reakce. Pojem relaxace znamená návrat systému do rovnováhy. Princip metody - náhlou změnou vnějších podmínek porušíme rovnováhu a měříme čas, za který se ustaví rovnováha odpovídající novým podmínkám - tzv. relaxační čas. Tento relaxační čas závisí na rychlostních konstantách přímé a zpětné reakce.

Vlastní analytické metody se pak volí na základě vlastností reaktantů.

Např.:

- U reakcí, kterých se účastní plynné složky o nenulovém molovém čísle, může být průběh reakce sledován jako časová změna celkového tlaku.
- Ke sledování průběhu reakce lze použít spektrofotometrie, a to v případě, že jedna složka reakční směsi má silnou charakteristickou absorpci v dostupné oblasti spektra.
- Při reakcích iontů v roztocích může být časově proměnnou veličinou vodivost či pH roztoku.

ad 2.

K analýze konverzních křivek se používá

- integrální metoda,
- metoda zlomkového času,
- metoda počáteční rychlosti.

Integrální metoda

je použitelná pro reakce, které mají řád. Spočívá v porovnání konverzních křivek s integrálními rychlostními rovnicemi.

Metoda zlomkových časů (nejčastěji metoda poločasů)

Poločas (zlomkový čas) reakce pro reakce různého řádu vykazuje různou závislost na koncentraci výchozí látky. Z této závislosti lze určit řád reakce a poté i rychlostní konstantu.

Metoda počátečních rychlostí

O reakci



budeme předpokládat, že má řád. Pro počáteční reakční rychlost platí

$$v_0 = kc_{A,0}^{\alpha} c_{B,0}^{\beta} c_{C,0}^{\gamma},$$

resp.

$$\log v_0 = \log k + \alpha \log c_{A,0} + \beta \log c_{B,0} + \gamma \log c_{C,0}.$$

⇓

Zjistíme-li počáteční reakční rychlost pro různé počáteční koncentrace složky A při konstantních počátečních koncentracích složek B a C, získáme lineární závislost, jejíž směrnice odpovídá dílčímu

reakčnímu řádu vzhledem k složce A. Stejně postupujeme při stanovení dílčích reakčních řádů zbývajících složek.

Metoda počáteční rychlosti však nemusí odhalit úplnou rychlostní rovnici. Získanou rychlostní rovnici je třeba otestovat

- a) sledováním, zda přídavek produktů ovlivňuje rychlost reakce,
- b) porovnáním koncentrace jednotlivých složek, vypočtené pro různé časy z integrované experimentální rychlostní rovnice, s experimentálními údaji o průběhu reakce.

4. TEORIE REAKČNÍ RYCHLOSTI

Konečný cíl:

Vyjádření rychlostní konstanty elementární reakce v závislosti na vnějších podmínkách a struktuře reagujících látek.

ARRHENIOVA ROVNICE

Pan Arrhenius (1889) vyšel z empiricky zjištěné závislosti k na T

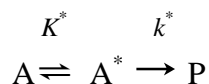
$$\ln k = A - \frac{B}{T}.$$

Tato závislost připomíná van't Hoffovu reakční izochoru v integrálním tvaru za předpokladu, že $\Delta_r U^\ominus$ nezávisí na teplotě

$$\ln K = -\frac{\Delta_r U^\ominus}{R} \frac{1}{T} + \text{int. konst.}$$

Na základě této analogie vyslovil Arrhenius tuto teorii:

Při elementární reakci ze všech molekul výchozích složek podléhá chemické přeměně pouze jejich část - tzv. aktivní molekuly A^* , které jsou v rovnováze s molekulami neaktivními



Tuto rovnováhu lze popsat rovnovážnou konstantou

$$K^* = \frac{c_{A^*}}{c_A}$$

a použít pro ni van't Hoffovu reakční izochoru

$$K^* = e^{\text{int.konst.} \frac{\Delta_r U^*}{RT}},$$

ve které $\Delta_r U^*$ představuje standardní reakční teplo aktivačního děje při konstantním objemu. Arrhenius označil toto reakční teplo jako aktivační energii, E_A . Výsledná reakční rychlost je úměrná koncentraci aktivních molekul, c_{A^*}

$$v = k^* c_{A^*}$$

Kombinací těchto vztahů je výraz

$$v = k^* e^{\text{int.konst.}} e^{-\frac{E_A}{RT}} c_A,$$

ve kterém součin konstant $k^* e^{\text{int.konst.}}$ stojící před exponenciálou se označuje jako předexponenciální faktor, nebo též frekvenční faktor, A . Výsledný vztah pro rychlostní konstantu se nazývá **Arrheniova rovnice** a má tvar

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}}.$$

Aktivační energii lze pro danou reakci určit ze závislosti $\ln k$ na $1/T$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}.$$

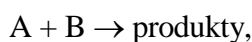
SRÁŽKOVÁ TEORIE

vychází z kinetické teorie plynů, její platnost je omezena na reakce v plynné fázi.

Základní předpoklady

- 1) nutnou podmínkou chemické reakce je srážka reagujících částic,
- 2) k chemické přeměně vede pouze efektivní srážka = srážka, při které má reagující dvojice částic dostatečnou kinetickou energii.

Srážková teorie uvažuje bimolekulární reakce



pro které platí

$$v = k c_A c_B.$$

Počet binárních srážek mezi částicemi A a B, ke kterým dojde za 1 sekundu v 1 m^3 je dán výrazem

$$z_{AB} = \pi d_{AB}^2 \overline{v_{\text{rel}}} \frac{N_B}{V} \frac{N_A}{V} \quad (\text{viz KTP}),$$

který lze upravit na tvar

$$z_{AB} = \pi d_{AB}^2 \overline{v_{\text{rel}}} c_A c_B N_A^2 10^6 \quad [z_{AB}] = \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$$

Z těchto srážek však pouze část bude splňovat podmínku pro efektivní srážku. Určit počet efektivních srážek znamená určit frakci dvojic molekul, jejichž součet kinetických translačních energií je větší než určitá minimální hodnota, ε_a . Při srážce dvou molekul lze v nejjednodušším případě uvažovat u každé

molekuly pouze kinetickou energii odpovídající jedné složce rychlosti, a to složce ve směru spojnice těžišť srazivších se molekul. Lze dokázat, že frakce takových dvojic molekul je stejná jako frakce molekul, z nichž každá má kinetickou energii, odpovídající dvěma stupňům volnosti, větší než ε_a . Pro tuto frakci platí

$$\frac{N_{\varepsilon_a}^{\infty}}{N} = e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}} \quad (\text{viz KTP}),$$

kde ε_a představuje minimální hodnotu kinetické energie **jedné dvojice** srazivších se molekul.

Počet efektivních srážek je tedy dán výrazem

$$Z_{AB,ef} = Z_{AB} e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}}$$

a pro reakční rychlost pak platí

$$v = \frac{Z_{AB,ef}}{N_{Av}} 10^{-3} = \pi d_{AB}^2 \overline{v_{rel}} N_{Av} 10^3 e^{-\frac{E_a}{RT}} c_A c_B, \quad ,$$

kde E_a představuje minimální hodnotu kinetické energie **jednoho molu** dvojic srazivších se molekul, potřebnou k jejich chemické přeměně, a nazývá se stejně jako v Arrheniově rovnici aktivační energie.

Porovnáním posledního vztahu s kinetickou rovnicí se získá výraz pro rychlostní konstantu ve tvaru

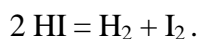
$$k = \pi d_{AB}^2 \overline{v_{rel}} N_{Av} 10^3 e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

Faktor před exponenciálou se nazývá srážkové číslo, Z , a platí pro něj

$$Z = \pi d_{AB}^2 N_{Av} 10^3 \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}.$$

Srážkové číslo závisí na teplotě.

Srážková teorie se výborně osvědčila při interpretaci bimolekulárních reakcí jednoduchých molekul v plynné fázi. Srážkové průměry lze získat např. z měření viskozit a aktivační energie z kinetických měření. Dobrá shoda teoreticky vypočtené a experimentálně zjištěné rychlostní konstanty byla nalezena např. pro tepelný rozklad plynného jodovodíku



U složitějších molekul se však předexponenciální faktor od srážkového čísla liší až o několik řádů (je menší).

Do vztahu pro rychlostní konstantu byl zaveden korekční faktor P

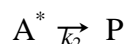
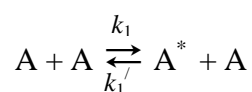
$$k = P Z e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

Tento tzv. stérický faktor srážková teorie neumí vypočítat.

Srážková teorie se však setkala s obtížemi i u monomolekulárních reakcí. Má-li i u těchto reakcí být příčinou chemické přeměny účinná srážka, je třeba objasnit, proč rychlost není úměrná druhé mocnině koncentrace výchozí látky. Výklad podal Lindemann.

Lindemannova teorie monomolekulárních reakcí

Vychází opět z předpokladu, že molekula získá potřebnou energii pro chemickou přeměnu při srážce. Tím se aktivuje. Aktivované molekuly, A^* , mohou zreagovat na produkty, ale také se další srážkou deaktivovat. Mechanismus lze zapsat takto:



Rychlost vzniku P závisí na koncentraci aktivovaných molekul

$$v = \frac{dc_P}{dt} = k_2 c_{A^*}$$

Aktivovaných molekul je v soustavě málo a tedy i časová změna jejich koncentrace je zanedbatelná \Rightarrow lze použít aproximaci stacionárního stavu:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{dc_{A^*}}{dt} = 0 \\ \frac{dc_{A^*}}{dt} = k_1 c_A^2 - k_1' c_{A^*} c_A - k_2 c_{A^*} \end{array} \right\} \Rightarrow k_1 c_A^2 - k_1' c_{A^*} c_A - k_2 c_{A^*} = 0$$

Odtud pro c_{A^*} plyne

$$c_{A^*} = \frac{k_1 c_A^2}{k_1' c_A + k_2}$$

a pro v pak platí

$$v = k_2 c_{A^*} = \frac{k_1 k_2 c_A^2}{k_1' c_A + k_2}$$

Při vysoké koncentraci látky A (vysokém parciálním tlaku) je časový interval mezi srážkami krátký, což znamená, že konstanty k_1 a k_1' budou vysoké a naopak konstanta k_2 nízká, neboť než aktivovaná molekula stačí zreagovat, je deaktivována další srážkou. Bude tedy platit

$$k_1' c_A \gg k_2 \quad \Rightarrow \quad v = \frac{k_1 k_2}{k_1'} c_A$$

a reakce se bude jevit jako monomolekulární s rychlostní konstantou, k ,

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_1'}$$

Chemická přeměna, tedy monomolekulární rozpad bude nejpomalejším krokem a bude řídit rychlost celé reakce. V prvním bimolekulárním kroku se ustaví rovnováha s rovnovážnou konstantou

$$K = \frac{k_1}{k_1'}$$

Naopak při nízkých tlacích je časový interval mezi srážkami dlouhý, což znamená dlouhou dobu života aktivované částice, která má čas zreagovat. V tomto případě bude platit

$$k_1' c_A \ll k_2 \quad \Rightarrow \quad v = k_1 c_A^2$$

a reakce se bude jevit jako bimolekulární. Bimolekulární krok bude krokem nejpomalejším, rovnováha se neustaví.

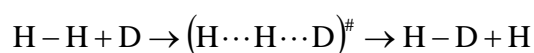
Reakční řád tedy závisí na koncentraci výchozí látky. Tedy reakce typu $2A \rightarrow P$ má určitou koncentrační mez. Při vyšších koncentracích se jeví jako monomolekulární, při nižších jako bimolekulární. Taková to koncentrační mez byla experimentálně prokázána.

TEORIE ABSOLUTNÍ REAKČNÍ RYCHLOSTI = TEORIE AKTIVOVANÉHO KOMPLEXU = EYRINGOVA TEORIE

Tato teorie bere v úvahu strukturu reagujících složek, ale umí to pouze pro jednoduché částice.

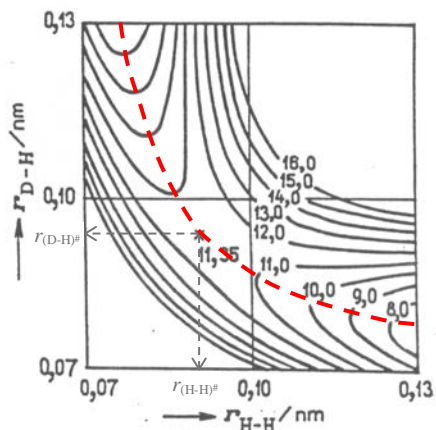
Př. reakce atomu deuteria s molekulou vodíku.

Při přibližování atomu deuteria k molekule vodíku se postupně začíná vytvářet vazba mezi atomem deuteria a atomem vodíku a současně se oslabuje vazba mezi atomy vodíku v molekule vodíku. Vytvoří se tzv. aktivovaný komplex $(H \cdots H \cdots D)^\ddagger$ – metastabilní meziprodukt, který se dále přemění na konečné produkty



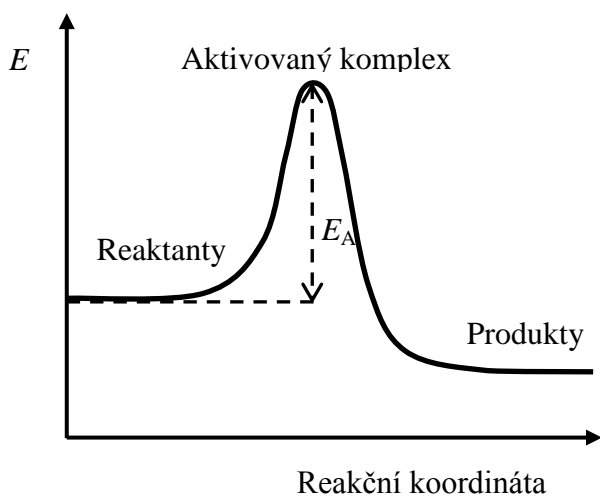
V průběhu tohoto děje vazby v reagujících částicích podléhají změnám. Reakční cestu a též strukturu aktivovaného komplexu by bylo možné určit ze závislosti potenciální energie reagujícího systému na meziatomových vzdálenostech.

Grafické znázornění této závislosti v 2D se nazývá energetická (potenciálová) hyperplocha a pro uvedenou reakci je ukázána na obrázku:

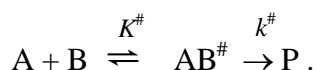


Bere se v úvahu pouze případ, kdy atom D se přibližuje k molekule H-H ve směru vazby. Křivky v grafu jsou tzv. ekvipotenciální křivky, což jsou čáry, které spojují místa o stejné energii. Aktivovaný komplex představuje energeticky nejbohatší konfiguraci na nejsnazší cestě mezi výchozím a konečným stavem. Tato cesta je vyznačena čárkovaně a nazývá se reakční koordináta.

Řez hyperplochou podle reakční koordináty vede na velmi dobře známý obrázek:



Nástin odvození vztahu pro rychlostní konstantu za předpokladu následujícího mechanismu:



Předpokládá se tedy, že mezi aktivovaným komplexem a výchozími látkami se ustavuje rovnováha. Není to stabilní rovnováha, neboť neodpovídá minimu energie, ale sedlu. Produkt P vzniká monomolekulárním rozkladem aktivovaného komplexu. Jedná se tedy o „pre-equilibrium“ mechanismus. Pro rychlost vzniku produktu tedy platí

$$v = \frac{d c_P}{d t} = k^\# c_{AB^\#} .$$

$$c_{AB^\#} = K^\# c_A c_B$$

$$v = k^\# K^\# c_A c_B$$

(pozn. $K^\#$ je vyjádřena molárními koncentracemi)

⇒ podaří-li se určit $k^\#$ a $K^\#$, získá se výraz pro rychlostní konstantu dané reakce.

Rychlostní konstantu přeměny aktivovaného komplexu na produkt, $k^\#$, se podařilo odvodit pomocí statistické termodynamiky a kvantové mechaniky ve tvaru

$$k^\# = \kappa \frac{kT}{h}$$

kde h je Planckova konstanta ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$), k je Boltzmannova konstanta a κ je tzv. transmisní koeficient, který udává pravděpodobnost, že aktivovaný komplex se skutečně rozpadne na produkty.

Statistický výpočet $K^\#$ je možný pouze u jednoduchých případů, pro které lze u aktivovaného komplexu určit jednotlivé energetické hladiny (viz hyperplocha). V ostatních případech se použije klasická TD:

$$\Delta_r G^\# = -RT \ln K^\#$$

Standardní reakční Gibbsovu energii vzniku aktivovaného komplexu, $\Delta_r G^\#$, nazvanou Gibbsova aktivační energie, lze rozdělit na dva příspěvky

$$\Delta_r G^\# = \Delta_r H^\# - T \Delta_r S^\# .$$

Pro $K^\#$ tedy platí

$$K^\# = e^{\frac{\Delta_r S^\#}{R}} e^{-\frac{\Delta_r H^\#}{RT}}$$

a následně lze vyjádřit celkovou rychlostní konstantu ve tvaru

$$k = k^\# K^\# = \kappa \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta_r S^\#}{R}} e^{-\frac{\Delta_r H^\#}{RT}} .$$

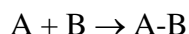
Entropický člen lze dát do souvislosti se stérickým faktorem ze srážkové teorie.

5. OVLIVŇOVÁNÍ REKČNÍ RYCHLOSTI DALŠÍMI FAKTORY

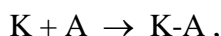
KATALÝZA

Jako katalýza se označuje jev, kdy reakční rychlost je ovlivňována přítomností určité látky, která se danou reakcí nespotebovává. Tato látka se označuje jako **katalyzátor**. Katalyzátor mění rychlost reakce tím, že vede reakci jinou cestou.

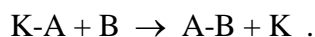
Mechanismus katalýzy si ukážeme na jednoduchém příkladu. Necht' reakce



má vysokou aktivační energii a při dané teplotě je její reakční rychlost velmi malá. Víme, že ji lze při téže teplotě urychlit přidavkem určitého katalyzátoru K, který s jednou z výchozích složek (např. A) vytváří meziprodukt K-A



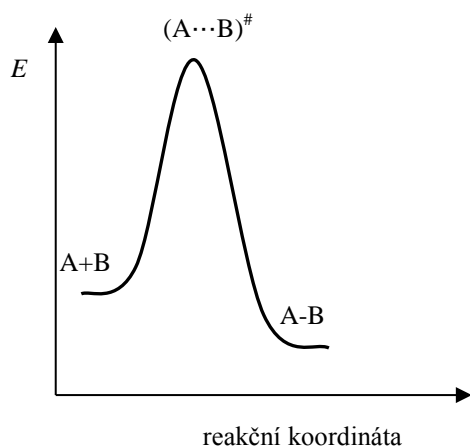
který dále reaguje se složkou B na výsledný produkt AB za současné regenerace katalyzátoru



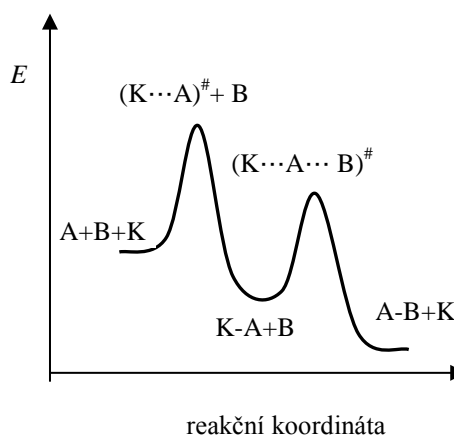
Aby reakce probíhala rychleji touto cestou, musí každé z dílčích reakcí příslušet nižší aktivační energie, než je aktivační energie nekatalyzované reakce.

Schematické znázornění:

a) bez katalyzátoru



b) s katalyzátorem



Dále je třeba zdůraznit, že katalyzátor nemá vliv na polohu rovnováhy. Znamená to, že ve stejném poměru mění rychlost přímé i zpětné reakce.

Katalýzu lze klasifikovat podle mnoha hledisek:

1. Klasifikace podle toho, zda katalyzátor je přítomen ve stejné fázi jako reaktanty či nikoliv

→ katalýza homogenní

→ katalýza heterogenní - reakce probíhá na fázovém rozhraní. Kvantitativní zpracování heterogenního mechanismu bývá složité a většinou specifické pro konkrétní případy. Obecně se heterogenní reakce skládá z těchto kroků:

- difúze reaktantů k povrchu
- sorpce reaktantů na povrch
- chemická reakce v povrchu
- desorpce produktů z povrchu
- difúze produktů od povrchu.

Řídicím dějem je poté děj nejpomalejší a může to být kterýkoliv z dílčích dějů.

2. Klasifikace na základě chemické podstaty katalyzátoru

- př. acidobazická katalýza – katalyzátorem je Brønstedova kyselina nebo báze,
enzymová katalýza – katalyzátorem je enzym (ať v organismu nebo mimo něj),
koordinační katalýza – katalyzátorem je koordinační sloučenina (komplex kovu),
redoxní katalýza – katalyzátorem je redukčně-oxidační systém (např. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$).

3. Klasifikace v případech, kdy katalyzátorem je výchozí látka (substrát) či produkt

katalýza substrátem – katalytický efekt klesá s rostoucí konverzí,

autokatalýza – katalyzátorem je produkt dané reakce, takže katalytický efekt vzrůstá s rostoucí konverzí.

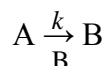
4. Klasifikace podle schopnosti katalyzátoru rozlišit substrát či produkt

selektivní katalyzátor – přednostně katalyzuje přeměnu jednoho z přítomných substrátů (substrátová selektivita) či přeměnu daného substrátu na jeden z možných produktů (produktová selektivita),

specifický katalyzátor – katalyzuje přeměnu jediného z přítomných substrátů (substrátová specificita) či přeměnu daného substrátu na jediný z možných produktů (produktová specificita)

Autokatalýza

Budeme uvažovat nejjednodušší typ



Rychlostní rovnice má tvar

$$v = k c_A c_B,$$

jedná se tedy formálně o reakci 2. řádu, jejíž řešení již známe ve tvaru

$$\frac{1}{c_{A,0} + c_{B,0}} \ln \frac{c_{A,0} c_B}{c_{B,0} c_A} = kt,$$

který můžeme dále upravit

$$c_B = c_A \frac{c_{B,0}}{c_{A,0}} e^{[(c_{A,0} + c_{B,0})kt]}.$$

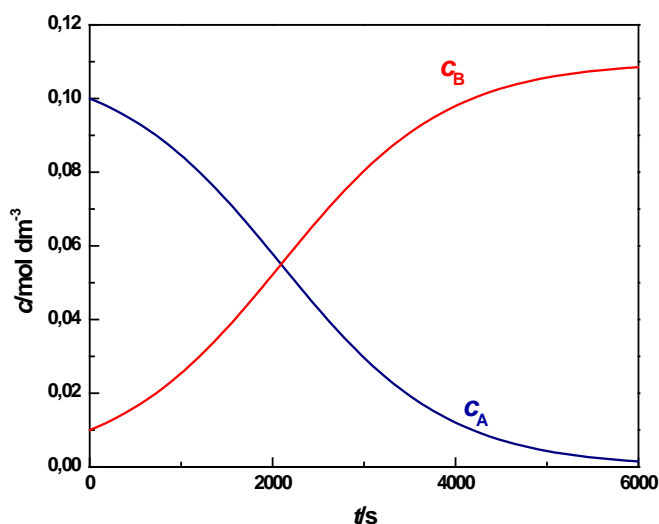
V kterémkoliv čase platí

$$c_A + c_B = c_{A,0} + c_{B,0}$$

a odtud

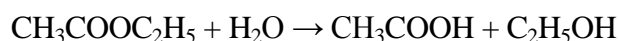
$$c_A = \frac{c_{A,0} + c_{B,0}}{1 + \frac{c_{B,0}}{c_{A,0}} e^{[(c_{A,0} + c_{B,0})kt]}}$$

$$c_B = \frac{c_{A,0} + c_{B,0}}{1 + \frac{c_{A,0}}{c_{B,0}} e^{-[(c_{A,0} + c_{B,0})kt]}}$$



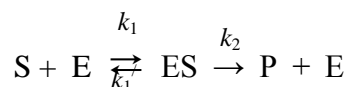
Křivky mají inflexní bod. Rychlost s jakou přibývá B (resp. ubývá A) je nejprve malá, neboť koncentrace katalyzátoru, c_B , je nízká. S přibývajícím množstvím B se rychlost zvyšuje a poté opět klesá díky již malé koncentraci c_A .

Příkladem autokatalytické reakce je hydrolyza esterů, která je katalyzována oxoniovými ionty



Enzymová katalýza

Mechanismus popsali Michaelis a Mentenová. Substrát S reaguje s enzymem E za vzniku komplexu ES, který se přeměňuje na produkt P za současného uvolnění enzymu, nebo se zpět rozpadá na substrát a enzym.



S tímto mechanismem jsme se již setkali, jedná se o následnou reakci se zvratným krokem. Pro meziproduct využijeme aproximaci stacionárního stavu

$$\frac{d c_{\text{ES}}}{d t} = k_1 c_{\text{E}} c_{\text{S}} - k_{-1}' c_{\text{ES}} - k_2 c_{\text{ES}} = 0$$

a vyjádříme koncentraci komplexu

$$c_{\text{ES}} = \frac{k_1 c_{\text{E}} c_{\text{S}}}{k_{-1}' + k_2}$$

c_{E} a c_{S} představují okamžité koncentrace volného enzymu a volného substrátu. Pro celkovou koncentraci enzymu, $c_{\text{E},0}$ platí

$$c_{\text{E},0} = c_{\text{E}} + c_{\text{ES}}$$

Protože enzymu je přítomno pouze malé množství, je koncentrace volného substrátu téměř stejná jako celková koncentrace substrátu, $c_{\text{S}} = c_{\text{S},0}$

$$c_{\text{ES}} = \frac{k_1 (c_{\text{E},0} - c_{\text{ES}}) c_{\text{S}}}{k_{-1}' + k_2}$$

$$c_{\text{ES}} \left(1 + \frac{k_1 c_{\text{S}}}{k_{-1}' + k_2} \right) = \frac{k_1 c_{\text{E},0} c_{\text{S}}}{k_{-1}' + k_2}$$

$$c_{\text{ES}} = \frac{k_1 c_{\text{E},0} c_{\text{S}}}{k_{-1}' + k_2 + k_1 c_{\text{S}}}$$

Pro reakční rychlost pak dostaneme vztah

$$v = \frac{d c_P}{d t} = k_2 c_{ES} = \frac{k_2 k_1 c_{E,0} c_S}{k_1' + k_2 + k_1 c_S} = \frac{k_2 c_S c_{E,0}}{\frac{k_1' + k_2}{k_1} + c_S},$$

ve kterém se výraz zahrnující rychlostní konstanty jednotlivých elementárních kroků označuje jako Michaelisova konstanta, K_M

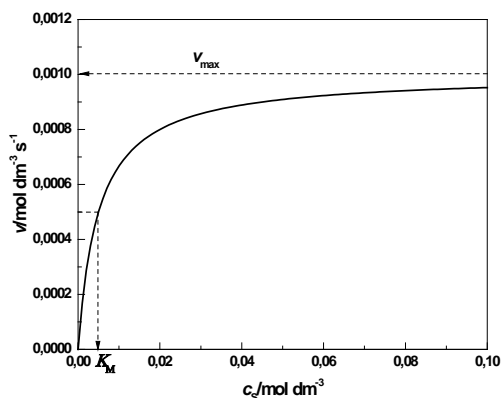
$$K_M = \frac{k_1' + k_2}{k_1}$$

a výsledný vztah pak nabývá tvaru

$$v = \frac{k_2 c_S}{K_M + c_S} c_{E,0}$$

Z tohoto vztahu vyčteme, jak závisí rychlost dané reakce na koncentraci enzymu a substrátu.

Průběh závislosti rychlosti dané reakce na koncentraci substrátu je znázorněn na obrázku.



Rozbor závislosti

$$v = \frac{k_2 c_S c_{E,0}}{K_M + c_S}$$

1. Jestli-že $c_S \gg K_M$, pak platí

$$v = k_2 c_{E,0}$$

Rychlost dané reakce je přímo úměrná koncentraci enzymu.

Vzhledem k substrátu se tedy jedná o reakci nultého řádu (substrátu je tolik, že nasytí enzym a rychlost tvorby produktu je omezena rychlostí rozpadu ES), dále je patrné, že je to rychlost maximální, v_{max} .

2. Jestli-že $c_S \ll K_M$, pak platí

$$v = \frac{k_2}{K_M} c_{E,0} c_S,$$

což znamená, že při konstantní koncentraci enzymu, $c_{E,0}$, je rychlost vzniku produktu přímo úměrná koncentraci substrátu, c_S .

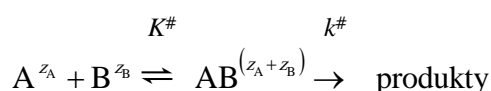
3. Je-li $c_S = K_M$, dostaneme

$$v = \frac{k_2 c_{E,0}}{2} = \frac{v_{\max}}{2}.$$

PRIMÁRNÍ SOLNÝ EFEKT

Jedná se o ovlivňování reakční rychlosti iontovou silou. Představu o tom, jak iontová síla může ovlivnit reakční rychlost, získáme tak, že do kinetických rovnic zabudujeme termodynamickou rovnovážnou konstantu. Tento efekt lze očekávat u reakcí, jichž se účastní ionty.

Uvažujme tedy reakci dvou druhů iontů A a B o nábojových číslech z_A a z_B . K popisu kinetiky použijeme teorii aktivovaného komplexu s předpokladem ustavení rovnováhy mezi výchozími ionty a aktivovaným komplexem AB, jehož nábojové číslo odpovídá součtu nábojových čísel výchozích iontů



Pro rychlost vzniku produktů platí

$$v = k^\# c_{AB}.$$

Koncentraci aktivovaného komplexu, c_{AB} , vyjádříme z termodynamické rovnovážné konstanty, $K^\#$

$$K^\# = \frac{a_{AB}}{a_A a_B} = \frac{c_{AB,rel} \gamma_{AB}}{c_{A,rel} c_{B,rel} \gamma_A \gamma_B}$$

$$c_{AB,rel} = K^\# c_{B,rel} c_{A,rel} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_C}$$

Pro rychlost reakce pak dostaneme vztah

$$v = \underbrace{k^\# K^\#}_{k^0} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_C} c^{\circ} c_{A,rel} c_{B,rel},$$

ve kterém výraz před koncentracemi představuje rychlostní konstantu dané reakce při dané iontové síle, k ; součin rychlostní konstanty rozpadu aktivovaného komplexu, $k^\#$ a rovnovážné konstanty, $K^\#$, pak má význam rychlostní konstanty reakce při nulové iontové síle, k^0 .

Po zlogaritmování výrazu pro rychlostní konstantu, k , dostaneme

$$\log(k/s) = \log(k^0/s) + \log \gamma_A + \log \gamma_B - \log \gamma_C.$$

Při nízkých koncentracích lze pro aktivitní koeficienty použít Debyeův-Hückelův limitní zákon

$$-\log \gamma_i = A z_i^2 \sqrt{I}$$

a vztah pro $\log(k/s)$ upravit

$$\log(k/s) = \log(k^0/s) + 2 A z_A z_B \sqrt{I}$$

Pro vodné roztoky a teplotu 25°C má konstanta A hodnotu 0,509 (mol dm⁻³)^{-1/2}, pro součin $2A$ pak přibližně platí

$$2A \doteq 1 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^{-1/2}$$

$$\log(k/s) = \log(k^0/s) + z_A z_B \sqrt{I} .$$

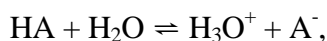
Z tohoto vztahu vyplývá, že směrnice příslušné lineární závislosti je dána součinem nábojových čísel. Mají-li výchozí složky shodné znaménko, pak se zvyšující se iontovou silou reakční rychlost vzrůstá, při rozdílných znaménkách rychlost klesá. Je-li jedna z reagujících částic neutrální, reakční rychlost na iontové síle nezávisí.

SEKUNDÁRNÍ SOLNÝ EFEKT

Jedná se o kombinaci katalýzy a vlivu iontové síly na rovnovážné složení slabých elektrolytů.

V roztocích slabých elektrolytů ovlivňuje iontová síla koncentraci oxoniových či hydroxidových iontů.

Např. pro slabou kyselinu

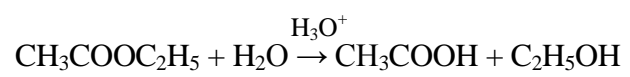


za předpokladu, že $\gamma_{\text{HA}} = 1$, dostaneme výraz

$$K = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{rel}} c_{\text{A}^-, \text{rel}}}{c_{\text{HA}, \text{rel}}} \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{A}^-}.$$

Zvýšení iontové síly (přidáním indiferentního elektrolytu) způsobí pokles hodnot aktivitních koeficientů a tím vzrůst koncentrace oxoniových iontů. Jestliže oxoniové ionty katalyzují reakci, pak reakční rychlost závisí na jejich koncentraci, a ta na iontové síle.

Př. katalýza esterů (autokatalytická reakce)



+

