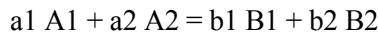


CHEMICKÁ KINETIKA

Chemická kinetika je část fyzikální chemie zabývající se způsobem a rychlostí, kterými chemické reakce procházejí mezi počátečním a konečným stavem. To jí odlišuje od chemické termodynamiky, která studuje pouze směr procesů a stavy soustav. S výjimkou rovnovážných stavů musíme v termodynamice znát cestu.

Reakční rychlost

Pro reakci



probíhající v objemu V definujeme pro každý čas τ reakční rychlost r pomocí rozsahu reakce ξ jako

$$\begin{aligned} r &= \frac{d\xi}{V dt} = -\frac{1}{a_1 V} \frac{dn_{A_1}}{dt} = -\frac{1}{a_2 V} \frac{dn_{A_2}}{dt} = \\ &= \frac{1}{b_1 V} \frac{dn_{B_1}}{dt} = \frac{1}{b_2 V} \frac{dn_{B_2}}{dt} \geq 0 \end{aligned} \quad \text{I}$$

Tuto rovnici lze po zavedení okamžitých molárních koncentrací C a rozsahu reakce x vyjádřeného pomocí koncentrací přepsat na

$$\begin{aligned} r &= \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{a_1} \frac{dC_{A_1}}{dt} = -\frac{1}{a_2} \frac{dC_{A_2}}{dt} = \\ &= \frac{1}{b_1} \frac{dC_{B_1}}{dt} = \frac{1}{b_2} \frac{dC_{B_2}}{dt} \geq 0 \end{aligned} \quad \text{II}$$

Reakční rychlost závisí na teplotě a okamžitých koncentracích reagujících látek a tím i na čase. Tuto závislost vyjadřuje vztah, který se nazývá kinetická rovnice. Zejména v počátcích vývoje chemické kinetiky a i nyní pro některé reakce bylo zvykem kinetickou rovnici pro výše uvedenou reakci vyjádřit, jako rozdíl rychlostí přímé a zpětné reakce, vztahem

$$r = k_1(T) C_{A_1}^{d_1} \cdot C_{A_2}^{d_2} - k_2(T) C_{B_1}^{d_3} \cdot C_{B_2}^{d_4} \quad \text{III}$$

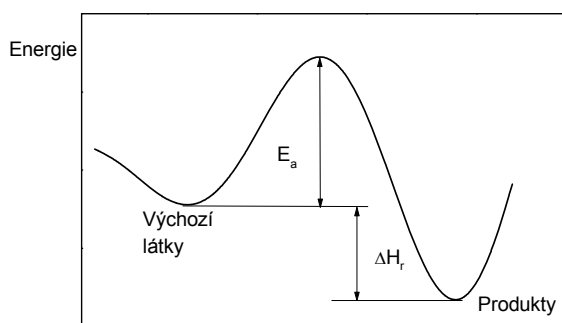
I když předcházející vztah neplatí obecně, umožňuje nadefinovat některé pojmy. V této rovnici jsou d_1, d_2, d_3, d_4 dílčí řády reakce k jednotlivým složkám (d_1 ke složce A_1 , d_2 ke složce A_2 atd.). Součet

$$d = d_1 + d_2 + d_3 + d_4$$

je celkový řád reakce. (součet $d_1 + d_2$ vyjadřuje řád reakce přímé, $d_3 + d_4$ řád reakce zpětné).

Symbol k v kinetické rovnici označuje rychlostní konstantu (k_1 se někdy nazývá rychlostní konstanta pro reakci přímou, k_2 pro reakci zpětnou), která je kladná a závisí pouze na teplotě podle Arrheniova vztahu

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) > 0$$



Obr. K1

Reakční koordináta

V poslední rovnici je k_0 předexponenciální (Arrheniův) faktor související s počtem srážek molekul a $E_a > 0$ je aktivační energie dané reakce. Ta má význam minimální energie, kterou molekuly musejí vzájemnými srážkami získat, aby byly schopny překonat energetický val oddělující výchozí stav (charakterisovaný minimem energie) od konečného stavu (viz Obr. K1).

Celkový řád reakce d i dílčí řády d_1, d_2, d_3, d_4

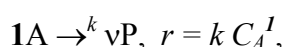
mohou být obecně kladná i záporná reálná čísla, které je nutno zjišťovat experimentálně. Pouze pro jistou skupinu reakcí, nazývanou jednoduché (elementární) reakce, jsou tyto koeficienty rovny celým kladným číslům odpovídajícím stechiometrickým koeficientům ve stechiometrické rovnici popisující jednoduchou reakci. Pak řád reakce vyjadřuje i její molekularitu tj. nejmenší počet molekul, jejichž srážkou dojde k reakci. Většina jednoduchých reakcí jsou monomolekulární (1. řádu) a bimolekulární (2. řádu) reakce.

Pro kinetický popis chemické reakce je nutné znát kinetickou rovnici, která jí popisuje. Spojíme-li kinetickou rovnici (např. závislost III) s definicí reakční rychlosti (rovnice II) dostaneme diferenciální kinetickou rovnici (vlastně diferenciální rovnici). Integrací (řešením) diferenciální kinetické rovnice dostaneme integrovanou kinetickou rovnici, z níž již lze pro danou reakci určit koncentrace reagujících látek pro daný čas a teplotu.

JEDNODUCHÉ REAKCE

Reakce monomolekulární - 1 řádu

Kinetiku těchto reakcí můžeme popsat např. rovnicemi



kde stechiometrický koeficient výchozí látky A je roven 1, a protože se jedná o reakci jednoduchou je tento koeficient i exponentem u koncentrace C_A v druhé rovnici. Stechiometrický koeficient produktu je označen $\underline{\nu}$. Použitím definice reakční rychlosti dostaneme diferenciální kinetickou rovnici reakcí prvního řádu

$$r = -\frac{dC_A}{d\tau} = k C_A$$

Tuto rovnici řešíme separací členů s koncentrací na jednu stranu rovnice a členů s časem na druhou stranu rovnice tj.

$$-\frac{dC_A}{C_A} = k d\tau$$

a integrací (levá strana rovnice obsahuje proměnnou koncentrací, pravá čas (k nezávisí ani na čase ani na koncentraci))

$$-\int_a^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \int_0^\tau d\tau \rightarrow \ln \frac{a}{C_A} = k\tau$$

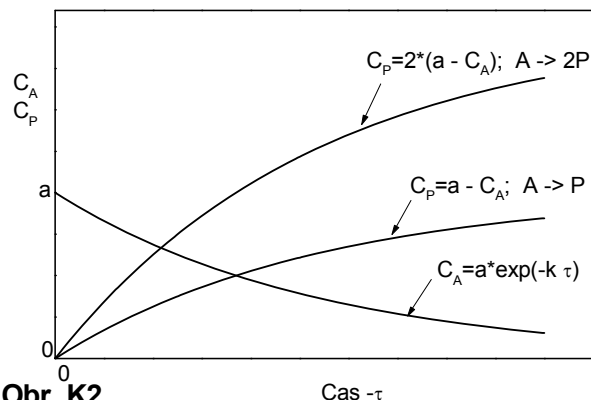
$$C_A = a \exp(-k\tau) \quad C_P = \nu(a - C_A) = \nu a(1 - e^{-k\tau})$$

V předcházejících rovnicích e (exp) je základ přirozených logaritmů, a je počáteční koncentrace látky A (tj. koncentrace pro $\tau=0$). Okamžitá koncentrace produktu P C_P je určena z okamžité koncentrace látky C_A a stechiometrických zákonitostí. Koncentrace látky A ubývá exponenciálně s časem, u produktu P exponenciálně přirůstá. Teoreticky, rovnováha je dosažena za nekonečně dlouhý čas a koncentrace látky A je v rovnováze rovna 0 (viz. Obr. K2). Ve skutečnosti lze stav, kdy změny koncentrací reagujících látek nelze analyticky zjistit, dosáhnout za konečný čas.

U reakcí s jednou výchozí látkou definujeme poločas reakce $\tau_{0,5}$ jako čas pro který okamžitá koncentrace výchozí látky je rovna polovině koncentrace počáteční. Pro reakci prvního řádu pak

$$C_A = 0,5 \cdot a$$

$$\tau_{0,5} \cdot k = \ln 2$$



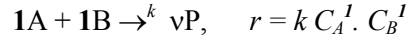
Obr. K2

Pro tento typ reakcí je poločas reakce nezávislý na počáteční koncentraci reagující látky.

K reakcím prvního řádu patří všechny radioaktivní rozpady, rozklad kyslíčnicku dusičného na kyslíčnick dusičitý a kyslík, rozklad acetonu nebo některé izomerace.

Reakce bimolekulární, druhého řádu dvě různé reagující látky

Pro tuto reakci lze psát stechiometrickou rovnici a kinetickou rovnici ve tvaru



Diferenciální kinetická rovnice je pak

$$r = -\frac{dC_A}{d\tau} = k C_A C_B$$

Pokud počáteční koncentrace obou složek jsou různé (a pro složku A, b pro složku B), je prvním krokem řešení předcházející diferenciální rovnice vyjádření okamžité koncentrace složky B ze stechiometrie jako $C_B = b - a + C_A$ a pak separace proměnných. Následuje úprava na součet dvou zlomků a integrace podle vztahů

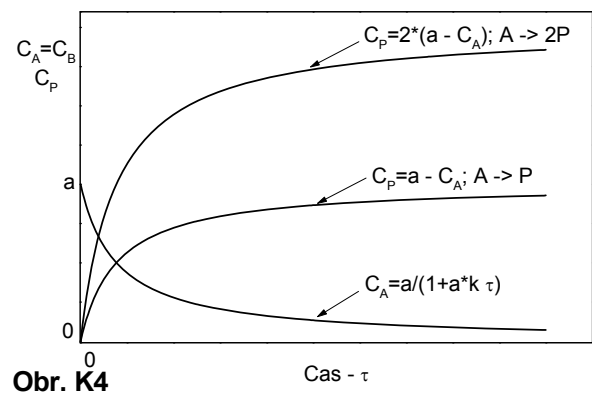
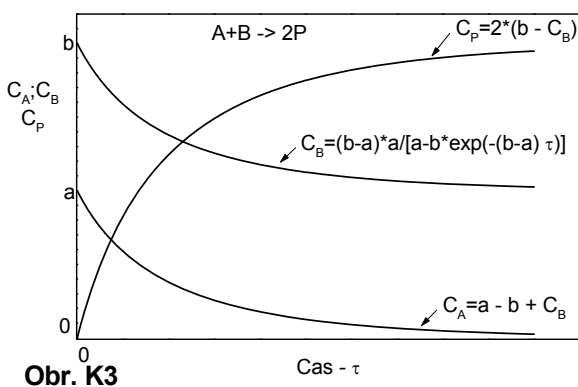
$$-\int_a^{C_A} \frac{dC_A}{C_A(b-a+C_A)} = -\frac{1}{b-a} \int_a^{C_A} \left[\frac{dC_A}{C_A} - \frac{dC_A}{b-a+C_A} \right] = k \int_0^\tau d\tau$$

Provedením integrace a úpravami dostaneme vztahy pro okamžité koncentrace látky A (B)

$$\ln\left(\frac{C_A}{a}\right) - \ln\left(\frac{b-a+C_A}{b}\right) = -(b-a)k\tau \rightarrow \ln\left(\frac{C_A}{a} \frac{b}{b-a+C_A}\right) = -(b-a)k\tau$$

Okamžité koncentrace látky A a látky B ubývají s časem podle funkcí obsahující exponenciální časové závislosti (viz. Obr. K3). U produktu P platí, že podle stechiometrie je $C_P = \nu(a - C_A) = \nu(b - C_B)$ a jeho koncentrace s časem roste. Pokud je $b > a$, pak v rovnováze je $C_A = 0, C_B = b - a, C_P = \nu a$. Analogicky pro $a > b, C_B = 0, C_A = a - b, C_P = \nu b$.

Vzhledem k tomu, že jsou počáteční koncentrace obou složek různé, bylo by nutné definovat dva poločasy, jeden pro složku A a druhý pro složku B, což se většinou nepoužívá.



Pokud výchozí koncentrace obou složek jsou stejné $a=b$, pak kinetické rovnice takové reakce popíše postup

$$r = -\frac{dC_A}{d\tau} = kC_A(a - a + C_A) \rightarrow -\int_a^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = k \int_0^\tau d\tau \rightarrow \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{a}\right) = k\tau \quad C_A = \frac{a}{1+a \cdot k\tau} \quad C_P = \nu(a - C_A) = \nu \cdot a \frac{k\tau}{1+a \cdot k\tau}$$

V tomto případě koncentrace látky A ubývá s časem podle racionální lomené funkce, u produktu P přirůstá (viz. Obr. K4).

Pro rovnováhu $C_A=0$ a $C_P=v a$.

Pro poločas reakce v tomto případě platí, že pro $C_A=a/2$, $k \cdot \tau_{0,5}=1/a$

a poločas se snižuje se zvýšením koncentrace výchozích látek.

Pokud je koncentrace složky B velmi vysoká ve srovnání se složkou A, pak lze integrální rovnici reakcí bimolekulárních zjednodušit. Hovoříme pak o

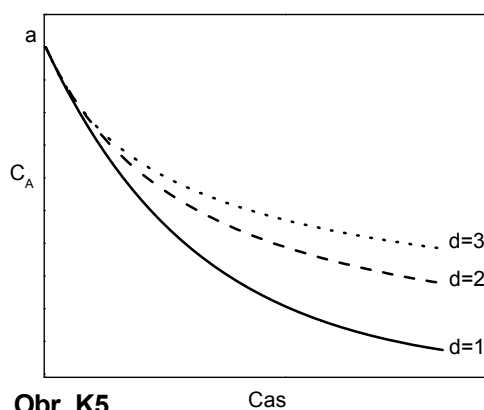
Reakcích pseudomonomolekulárních

Je-li $b \gg a$, pak $b-a \approx b$ a protože $x < a$ pak $b-x \approx b$. Dosazením těchto aproximací do předcházející rovnice dostaneme

$$\ln\left(\frac{C_A}{a} \frac{b}{C_b}\right) = -kb\tau \rightarrow C_A = a \exp(-kb\tau)$$

což je integrovaná kinetická rovnice reakce prvního řádu s rychlostní konstantou $k \cdot b$

K reakcím druhého řádu patří reakce v plynné fázi jako je hydrogenace etylenu, tvorba jodovodíku z jodu a vodíku; v kapalně fázi pak alkalická hydrolyza etylacetátu.



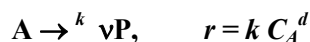
Obr. K5

Cas

SLOŽITÉ REAKCE

Jednosměrné reakce s jednou výchozí látkou obecného řádu $d \neq 1$

V tomto případě můžeme pro stechiometrickou rovnici a pro kinetickou rovnici psát



Tato reakce není jednoduchá, protože stechiometrický koeficient látky A (rovný 1) se nerovná řádu reakce d .

Diferenciální kinetickou rovnici pro tuto reakci řešíme separací proměnných. Integrací rovnice dostaneme

$$-\int_a^{C_A} \frac{d C_A}{C_A^d} = k \int_0^\tau d \tau \rightarrow -\frac{1}{1-d} (C_A^{1-d} - a^{1-d}) = k \tau$$

Pro poločas této reakce tj. pro

$$C_A=a/2 \quad \tau_{0,5} \cdot k \cdot (d-1) = a^{(1-d)} \cdot [0,5^{(1-d)} - 1]$$

Křivky na obrázku K5 ukazují, že s rostoucím řádem reakce klesá hodnota okamžité koncentrace látky A pomaleji.

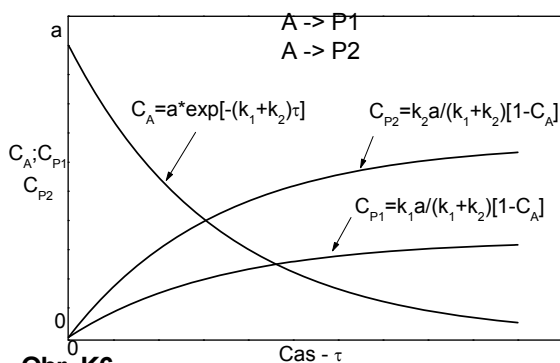
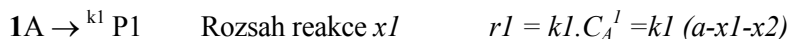
REAKCE POPSANÉ REAKČNÍM MECHANISMEM

Moderní přístup k řešení problémů chemické kinetiky složitých reakcí vychází z mechanismu reakce. V rámci tohoto přístupu se každá složitá reakce popisuje mechanismem, tj. souborem jednoduchých reakcí popisujících cestu od výchozích látek k produktům reakce. Protože u jednoduchých reakcí tohoto mechanismu známe řády reakce (určíme je ze stechiometrických koeficientů) lze sestavit diferenciální kinetické rovnice pro tyto reakce a jejich matematickým řešením pak získáme diferenciální a integrovanou kinetickou rovnici dané reakce. Mechanismy se odvozují z kombinací experimentálních a teoretických informací o dané složitě reakci.

Níže jsou uvedeny tři příklady mechanismů reakcí

Reakce bočné (konkurenční)

Tyto reakce lze v nejjednodušším případě popsat následujícím mechanismem (soustavou jednoduchých reakcí)



Obr. K6



Za jednotku času je úbytek koncentrace látky A v první reakci roven rychlosti r_1 a v druhé reakci je úbytek roven r_2 . Celkový úbytek koncentrace látky A za jednotku času pak vyjadřuje součet těchto dvou úbytků

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = r_1 + r_2 = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) C_A$$

To je ale diferenciální rychlostní rovnice pro reakci prvního řádu s rychlostní konstantou $k_1 + k_2$, jejíž řešení je

$$C_A = a \cdot e^{-(k_1 + k_2)\tau}$$

Koncentrace produktu P1 přirůstá první reakci. Za jednotku času je přírůstek r_1 (analogicky pro P2 je přírůstek r_2). Pak

$$\frac{dC_{P1}}{d\tau} = r_1 = k_1 C_A = k_1 a \cdot \exp[-(k_1 + k_2)\tau]$$

Separací proměnných a integrací této rovnice

$$\int_0^{C_{P1}} dC_{P1} = k_1 a \int_0^\tau e^{-(k_1 + k_2)\tau} d\tau \rightarrow C_{P1} = \frac{k_1 a}{k_1 + k_2} [1 - \exp(-(k_1 + k_2)\tau)] = \frac{k_1 a}{k_1 + k_2} [1 - C_A]$$

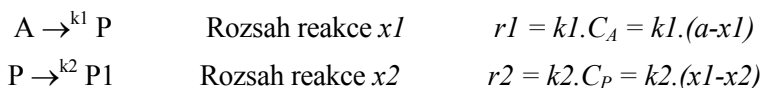
Pro produkt P2 dostaneme stejným postupem

$$C_{P2} = \frac{k_2 a}{k_1 + k_2} [1 - \exp(-(k_1 + k_2)\tau)] = \frac{k_2 a}{k_1 + k_2} [1 - C_A]$$

Průběhy těchto koncentrací jsou ukázány v Obr. K6. K tomuto typu reakcí patří např. nitrace derivátů benzenu nebo rozklad etanolu na acetaldehyd a etylen, apod. .

Reakce následné

V nejjednodušším případě lze tento typ reakcí popsat následujícím reakčním schématem a rychlostními rovnicemi



Úbytek koncentrace u látky A je roven r_1 , přírůstek koncentrace látky P je roven $r_1 - r_2$ a přírůstek koncentrace látky P1 je roven r_2 .

Pro látku A dostaneme kinetickou rovnici prvního řádu se známým řešením

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = r_1 = k_1 C_A \rightarrow C_A = a \exp(-k_1 \tau)$$

Pro produkt P lze diferenciální kinetickou rovnici psát jako

$$\frac{dC_P}{d\tau} = r_1 - r_2 = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_P = k_1 a \exp(-k_1 \tau) - k_2 C_P$$

Pro tuto diferenciální rovnici předpokládáme řešení ve tvaru $C_P = X \cdot e^{-k_1 \tau} + Y \cdot e^{-k_2 \tau}$

se dvěma dosud neurčenými konstantami X a Y . Ty určíme jednak z počáteční podmínky, tj. že v čase $\tau=0$ je $C_P=0$. Pak

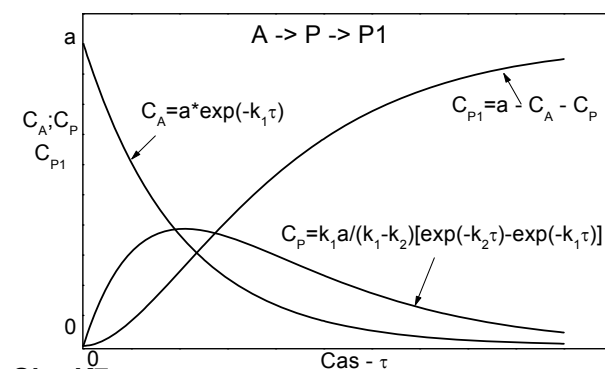
$$X+Y=0.$$

Dosažením předpokládaného řešení do předcházející diferenciální rovnice dostaneme

$$X \cdot (-k_1) \cdot e^{-k_1 \tau} - X \cdot (-k_2) \cdot e^{-k_2 \tau} = k_1 \cdot a \cdot e^{-k_1 \tau} - k_2 \cdot X \cdot e^{-k_2 \tau} + k_2 \cdot X \cdot e^{-k_2 \tau}$$

Tato rovnice musí platit pro jakýkoliv čas, což lze splnit pouze je-li $X = (k_1 \cdot a) / (k_2 - k_1)$ a tedy výsledné řešení má tvar

$$C_P = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 \tau) - \exp(-k_2 \tau)]$$



Obr. K7

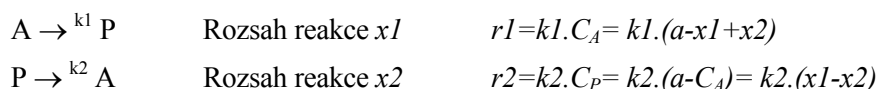
Zatímco koncentrace látky A s časem exponenciálně klesá, koncentrace produktu P má maximum (viz. Obr. K7).

Koncentraci produktu P1 lze určit ze stechiometrie jako $C_{P1} = a - C_A - C_P$

K reakcím následným patří např. procesy nitrace aromatických uhlovodíků (toluenu).

Reakce vratné

V nejjednodušším případě tyto reakce popisuje reakční mechanismus se dvěma jednoduchými reakcemi



Úbytek koncentrace látky A za jednotku času je roven $r_1 - r_2$ a je stejný jako přírůstek koncentrace látky P. Lze tedy psát

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = r_1 - r_2 = k_1 \cdot C_A - k_2(a - C_A) = (k_1 + k_2)C_A - k_2 \cdot a$$

V rovnováze (čas $\rightarrow \infty$) se koncentrace látky A označená C_{AR} s časem nemění. Pak platí

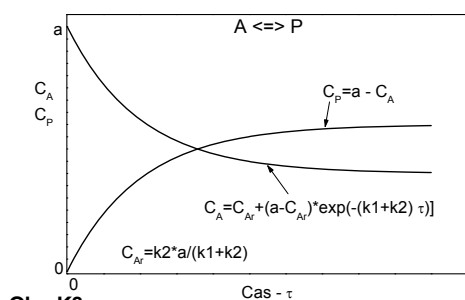
$$-\frac{dC_{AR}}{d\tau} = (k_1 + k_2)C_{AR} - k_2 \cdot a = 0$$

Odečtením poslední rovnice od předposlední dostaneme

$$-\frac{d(C_A - C_{AR})}{d\tau} = (k_1 + k_2)(C_A - C_{AR})$$

což je diferenciální kinetická rovnice 1. řádu s rychlostní konstantou $k_1 + k_2$, jejímž řešením je rovnice

$$(C_A - C_{AR}) = (a - C_{AR}) \exp[-(k_1 + k_2)\tau]$$



Obr. K8

V předcházejících rovnicích označuje $C_{AR} = k_2 a / (k_1 + k_2)$ koncentraci látky A v rovnováze. Koncentraci produktu získáme ze stechiometrie jako $C_P = a - C_A$. Průběhy těchto koncentrací jsou ukázány na Obr. K8.

V rovnováze platí

$$k_1 C_{AR} = k_2 C_{PR}$$

tedy rychlosti přímé a zpětné reakce se v rovnováze vyrovnají. Poměr

$K_d = k_1 / k_2$ lze označit jako rovnovážnou konstantu dané reakce. Tento

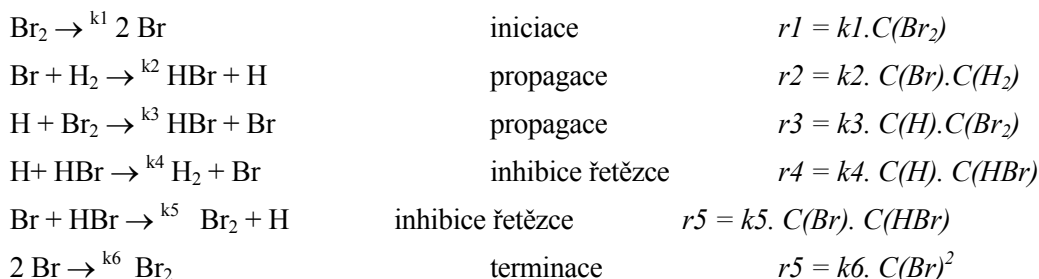
poslední vztah ukazuje souvislost mezi popisem chemické reakce pomocí chemické kinetiky a chemické termodynamiky.

Rovnovážné koncentrace vyplývají z rovnic chemické kinetiky pro nekonečně dlouhý čas.

Pokud $k_2 = 0$, tj. zpětná reakce se neuplatňuje, pak $C_{AR} = 0$ a integrovaná kinetická rovnice pro C_A přejde na integrovanou kinetickou rovnici prvního řádu s rychlostní konstantou k_1 .

ŘETĚZOVÉ REAKCE

U předcházejících mechanismů se předpokládalo, že koncentrace všech reagujících látek jsou v principu měřitelné analytickými metodami. Existuje však určitá skupina reakcí, ve kterých jako reagující látky vystupují velmi **reaktivní částice** jako jsou atomy (H, F, Cl, Br, ...) nebo radikály (CH_3 , CH_2 , ...). K nim patří např. syntézy halogenovodíků HX z prvků, hoření, ... Koncentrace těchto reaktivních částic jsou u těchto reakcí velmi nízké. U takových reakcí se pro popis jejich reakční kinetiky používá **mechanismus řetězové reakce**. Základní kroky řetězového mechanismu lze ukázat na mechanismu tepelně iniciované syntézy HBr:



Řetězová reakce má krok inicializační, kde v důsledku tepelných srážek nebo působením záření dojde ke vzniku vysoce reaktivních částic, tj. vytvoří se tzv. reaktivní nosiče řetězce. Tyto částice se v kroku propagace (růstu řetězce) podílejí na tvorbě produktu a vzniku nových reaktivních částic. Produkty reakce se rozkládají v důsledku inhibice řetězce

a v kroku terminace zanikají i reaktivní částice.

Pro zjednodušení diferenciálních kinetických rovnic popisujících výše uvedený mechanismus se používá **princip stacionárního stavu**. Tento princip (aproximace) říká, že koncentrace reaktivních částic je velmi malá a prakticky se nemění s časem (s výjimkou velmi krátkého okamžiku na počátku reakce). Lze jí tedy považovat za konstantní. Tento princip umožní odvodit rovnice, z nichž se vyjádří prakticky neměřitelné koncentrace reaktivních částic pomocí koncentrací složek, které měřitelné jsou (výchozí látky, produkty).

Použitím principu stacionárního stavu na přírůstky a úbytky koncentrací reaktivních atomů H a Br dostaneme

$$\frac{dC(H)}{d\tau} = 0 = r_2 - r_3 - r_4 + r_5 = k_2 \cdot C(Br) \cdot C(H_2) - k_3 \cdot C(H) \cdot C(Br_2) - k_4 \cdot C(H) \cdot C(HBr) + k_5 \cdot C(Br) \cdot C(HBr)$$

$$\frac{dC(Br)}{d\tau} = 0 = 2 \cdot r_1 - 2 + r_3 + r_4 - r_5 + 2 \cdot r_6 = 2 \cdot r_1 - 2 \cdot r_6 = k_1 \cdot C(Br_2) - k_6 \cdot C(Br)^2$$

To jsou dvě rovnice pro prakticky neměřitelné koncentrace reaktivních částic H a Br, které je umožní vyjádřit pomocí měřitelných koncentrací Br_2 , H_2 a HBr . Vyjádřením koncentrací H a Br z posledních dvou rovnic a dosazením do rovnice pro přírůstek koncentrace HBr pak dostaneme výslednou kinetickou rovnici popisující tuto reakci

$$C(Br) = \sqrt{\frac{k_1}{k_6} C(Br_2)} \quad C(H) = \frac{[k_2 \cdot C(H_2) + k_5 \cdot C(HBr)] C(Br)}{k_3 \cdot C(Br_2) + k_4 \cdot C(HBr)}$$

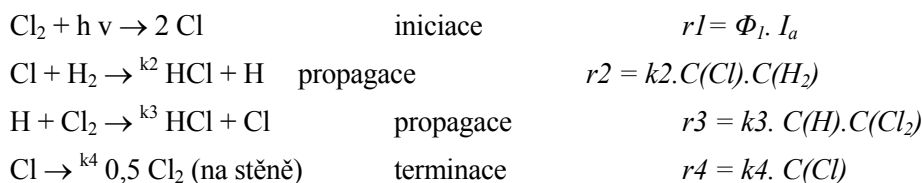
$$\begin{aligned} \frac{dC(HBr)}{d\tau} &= r_2 + r_3 - r_4 - r_5 = 2[r_3 - r_5] = 2[k_3 \cdot C(H) \cdot C(Br_2) - k_5 \cdot C(Br) \cdot C(HBr)] = \\ &= \frac{2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5} C(Br_2)} [k_2 \cdot k_3 \cdot C(Br_2) C(H_2) - k_4 \cdot k_5 \cdot C(HBr)^2]}{k_3 \cdot C(Br_2) + k_4 \cdot C(HBr)} = \frac{\sqrt{C(Br_2)} [k_a \cdot C(Br_2) C(H_2) - k_b \cdot C(HBr)^2]}{C(Br_2) + k_c \cdot C(HBr)} \end{aligned}$$

Poslední rovnice pak odpovídá kinetické rovnici zjištěné z experimentálních dat (obvykle se uvádí tvar s $k_b=0$). Symboly k_a , k_b , k_c označují rychlostní konstanty zjistitelné z experimentálních dat. Z této rovnice je zřejmé, že produkt (HBr) snižuje reakční rychlost. Rovnice vyhovuje i rovnovážným podmínkám, neboť

$$\tau \rightarrow \infty \quad \left[\frac{dC(HBr)}{d\tau} \right]_{rovn} = 0 \rightarrow \frac{C(HBr)^2}{C(H_2)C(Br_2)} = \frac{k_a}{k_b} = K$$

Fotochemické reakce

U předcházejících typů řetězových reakcí dochází k iniciačnímu kroku v důsledku zahřátí výchozí směsi. Existují však reakce, u nichž dojde k disociaci molekul na atomy nebo radikály v důsledku ozáření výchozí směsi. K těmto řetězovým reakcím nazývaným fotochemické patří např. syntéza HCl z prvků, ke které dochází ozářením směsi H_2 a Cl_2 světlem s vlnovou délkou pod 480 nm (absorpce světla molekulou Cl_2). Tuto syntézu lze popsat mechanismem



V mechanismu I_a označuje počet molů světelných kvant (fotonů), které se za jednotku času absorbují v jednotce objemu reagující soustavy. Φ_1 je kvantový výtěžek prvního kroku, který udává, jaký podíl absorbovaných kvant vede k disociaci chloru (ne každý foton způsobí rozpad molekuly chloru).

Na základě tohoto mechanismu a použitím principu stacionárního stavu pro atomy Cl a H lze psát

$$\frac{dC(H)}{d\tau} = 0 = r_2 - r_3 \quad \frac{dC(Cl)}{d\tau} = 0 = 2 \cdot r_1 - r_2 + r_3 - r_4 = 2 \cdot r_1 - r_4 = 2 \cdot \Phi_1 \cdot I_a - k_4 \cdot C(Cl)$$

$$C(Cl) = \frac{2 \cdot \Phi_1 \cdot I_a}{k_4}$$

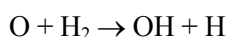
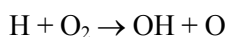
$$\frac{dC(HCl)}{d\tau} = r_2 + r_3 = 2 \cdot r_2 = 2 \cdot k_2 \cdot C(Cl)C(H_2) = \frac{4 \cdot k_2}{k_4} \cdot \Phi_1 \cdot I_a \cdot C(H_2)$$

Ukazuje se, že pro soustavy obsahující pouze čistý vodík a čistý chlor je reakční rychlost tvorby HCl přímo úměrná I_a^n , kde n má hodnoty mezi 0,5 a 1. To je dáno tím, že stupeň terminace se může realizovat i jinými reakcemi, než je ta uvedená ve výše napsaném mechanismu..

Fotochemické reakce jsou velmi důležité v přírodě. Patří k nim fotosyntéza v zelených rostlinách, kdy se energie slunečního záření převádí na chemickou energii sacharidů.

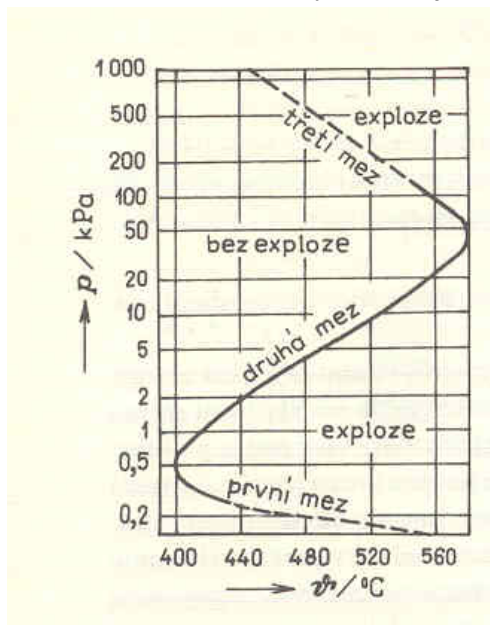
Explozivní reakce

U předcházejících reakcí tvorby HBr a HCl vytvářel nosič řetězce při růstu řetězce pouze jednu další reaktivní částici. U některých reakcí jako je např. reakce vodíku s kyslíkem může jeden nosič řetězce vyvolat vznik dvou reaktivních částic OH a O nebo OH a H podle jednoduchých reakcí



Vzniklé dvě reaktivní částice O, OH (H, OH) generují při dalších reakcích s molekulami vodíku a kyslíku dvojnásobný počet reaktivních částic, což vede k rozvětvení reakčního řetězce. Za určitých podmínek teploty a tlaku reagující směsi může dojít ke stavu, kdy je koncentrace reaktivních nosičů v systému vysoká, tím je vysoká i reakční rychlost a reakce probíhá explozivním (výbušným) mechanismem. Za těchto podmínek princip stacionárního stavu neplatí.

Závislost celkového tlaku na teplotě reagující plyné směsi při nichž dochází k výbuchu (explozi) se nazývá mez výbušnosti. Např. u stechiometrické směsi H_2 a O_2 existují tři oblasti celkového tlaku a teploty směsi, kdy dojde při zahřátí směsi k jejímu výbuchu jak je ukázáno na obrázku vpravo. Je nutné zdůraznit, že tyto údaje jsou platné pouze pro danou směs (zde stechiometrickou směs kyslíku a vodíku), danou velikost nádoby (kulová nádoba o průměru 7,4 cm) a materiál stěn nádoby (stěny pokryty vrstvou KCl). První mez je závislá na velikosti nádoby, druhá již ne.



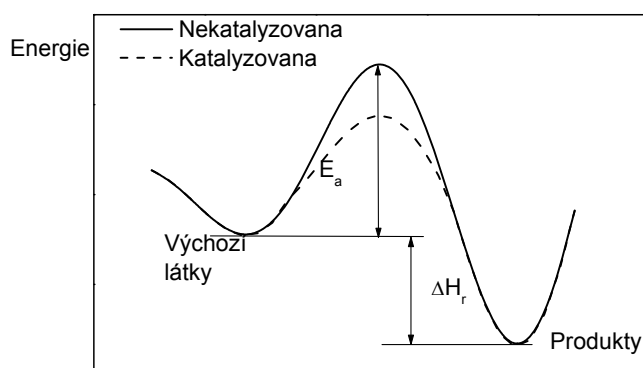
KATALYZÁTORY

Velmi důležitou oblastí chemické kinetiky je katalýza. Katalyzátory jsou látky, které mění rychlost chemické reakce, ale nejsou v ní spotřebovávány. Jejich působení lze obecně popsat schématem



Jak je zřejmé ze schématu, katalyzátor nemění rovnováhu reakce (aktivita katalyzátoru je jak v čitateli, tak ve jmenovateli výrazu pro rovnovážnou konstantu), musí tedy urychlovat přímou a zpětnou reakci ve stejném poměru.

Funkce katalyzátoru spočívá v uskutečnění přechodu od výchozích látek k produktům jinou reakční cestou, než u reakce nekatalyzované, která je charakterizovaná nižší aktivační energií než cesta nekatalyzovaná (viz Obr. K9).



Obr. K9 Reakční koordináta

Katalyzované reakce patří do skupiny složitých reakcí. Rozeznáváme katalýzu homogenní, kdy katalyzátor i reagující látky jsou ve stejné fázi a heterogenní, kdy je katalyzátor obvykle pevný.

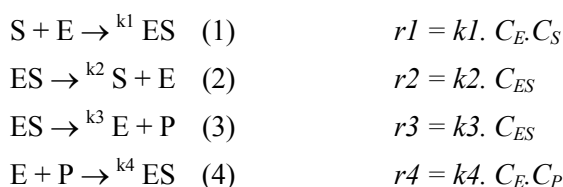
Homogenní katalýza

U těchto reakcí katalyzovaná reakce probíhá v jedné fázi. Je většinou studována u reakcí v roztocích a lze konstatovat, že se uplatňuje u většiny těchto reakcí. Pro tyto reakce je charakteristické, že celková reakční rychlost závisí na koncentraci katalyzátoru (viz např. zmydelnění esterů organických kyselin).

Velmi účinnými homogenními katalyzátory jsou enzymy syntetizované živými buňkami. Tyto enzymy tvořené molekulami bílkovin o rozměrech 10-100 nm, katalyzují hydrolyzu nebo oxidaci látek zvaných substrát. Substrát se přitom váže na *aktivní centrum* enzymu.

Kinetika enzymatických reakcí

Pro řadu případů lze tuto kinetiku popsat mechanismem



E označuje enzym, S je substrát a P je produkt enzymatické reakce. Pro odvození rovnice popisující změnu koncentrace produktu P s časem se využije princip stacionárního stavu pro komplex enzymu a substrátu ES

$$\frac{dC_{ES}}{d\tau} = 0 = r_1 - r_2 - r_3 + r_4 = k_1 \cdot C_E \cdot C_S - k_2 \cdot C_{ES} - k_3 \cdot C_{ES} + k_4 \cdot C_P \cdot C_E$$

Pro další zjednodušení výsledné kinetické rovnice se používá další předpoklad (aproximace).

Zpětná reakce (4) je pomalá a lze jí zanedbat pro malé C_P , tj. v počátečním stádiu reakce. Pak volíme $k_4=0$

Vzhledem ke skutečnosti, že enzymu se do reagující směsi dává velmi malé množství, a proto měření okamžitých koncentrací C_E je prakticky nemožné. Proto se koncentrace enzymu popisuje jeho počáteční koncentrací C_E^0 a pomocí rovnice látkové bilance

$$C_E^0 = C_E + C_{ES}$$

Pak lze pro úbytek koncentrace substrátu a přírůstek koncentrace produktu napsat výslednou kinetickou rovnici

$$-\frac{dC_S}{d\tau} = \frac{dC_P}{d\tau} = r_1 - r_2 = r_3 = k_3 \cdot C_{ES} = \frac{k_3 \cdot C_E^0 C_S}{C_S + K_m}$$

V této rovnici je $K_m = (k_2 + k_3)/k_1$ Michaelisova konstanta.

Pro vysoké koncentrace substrátu, lze K_m zanedbat proti C_S a zavést maximální reakční rychlost $r_{max} = k_3 \cdot C_E^0$. Pokud z experimentu změříme hodnotu reakční rychlosti r pro různé C_S , pak předcházející rovnici lze upravit na

$$\frac{1}{r} = \frac{K_m}{r_{max}} \frac{1}{C_S} + \frac{1}{r_{max}}$$

což je při konstantní koncentraci enzymu rovnice přímky v souřadnicích $Y=1/r$ a $X=1/C_S$.

Příkladem enzymu působícího v těle je acetylcholinesterasa, která katalyzuje hydrolyzu acetylcholinu na cholin a kyselinu octovou. Protože acetylcholin působí v těle jako chemický přenašeč signálu mezi nervovými zakončeními a svaly, pak jeho hydrolyza znamená odstranění převodníku ze stykového místa.

Inhibice katalyzátoru (enzymu)

Jde o proces, při němž enzym může reagovat kromě substrátu i s inhibitorem I. Pokud se inhibitor váže nevratně na aktivní centrum enzymu (mluví se o otravě katalyzátoru), vylučuje to enzym z dalšího katalytického působení.



Tento efekt mají např. pesticidy. V případě cholinesterazy jejich inhibice narušuje hydrolyzu acetylcholinu a tím i proces přenosu signálu ke svalům. Proces inhibice cholinesterazy se však používá i pro velmi citlivou detekci pesticidů jak v zemědělství nebo nervově-paralytických látek v armádě.

Heterogenní katalýza

Zde reakce probíhá většinou v přítomnosti pevného katalyzátoru. K průmyslově důležitým katalytickým procesům patří reakce syntézy amoniaku na železe zachyceném na oxidu hlinitém, reakce oxidace amoniaku na oxid dusnatý při výrobě kyseliny dusičné probíhající na Pt/Rh katalyzátorech nebo oxidace SO_2 na SO_3 při výrobě kyseliny sírové na V_2O_5 . Heterogenně katalyzované jsou i reakce probíhající při odsiřování benzínů na Co/Mo katalyzátorech.

Mechanismus heterogenně katalyzované reakce lze obvykle popsat jako soustavu následujících procesů:

1. Konvektivní přívod výchozích látek z hlavního proudu plynu k povrchu katalyzátoru
2. Difuze výchozích látek v pórech katalyzátoru
3. Aktivovaná adsorpce (chemisorpce) výchozích látek na aktivních místech povrchu
4. Povrchová reakce mezi výchozími látkami
5. Desorpce produktů reakce z povrchu katalyzátoru
6. Difuze produktů v pórech katalyzátoru
7. Konvektivní odvod produktů do hlavního proudu plynu

Pokud je chemická reakce na povrchu katalyzátoru pomalá, a rychlost toku je veliká, lze zanedbat efekt procesů 1,2,6 a 7. V tomto případě určují celkovou rychlost procesu pomalé děje 3,4,5, mluvíme pak o aproximaci pomocí **řídícího děje**, kterým je nejpomalejší proces. Použitím této aproximace lze vyloučit těžko měřitelné koncentrace výchozích látek a produktů na povrchu katalyzátoru a odvodit různé kinetické rovnice vystihující mechanismus.

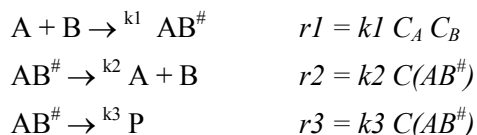
Model aktivovaného komplexu

Princip řídicího děje se používá v jednom z teoretických modelů, s jejichž pomocí se chemická kinetika snaží zobecnit experimentální data, v modelu aktivovaného komplexu.

V rámci tohoto modelu lze každou jednoduchou reakci 2. řádu



dále popsat následujícím mechanismem:



kde $AB^\#$ označuje aktivovaný komplex, který vznikne za všech molekul výchozích látek. Napíšeme-li výraz pro přírůstek koncentrace aktivovaného komplexu

$$\frac{dC_{AB^\#}}{d\tau} = r_1 - r_2 - r_3 = k_1 \cdot C_A C_B - k_2 \cdot C(AB^\#) - k_3 \cdot C(AB^\#) = k_1 \left[C_A C_B - \frac{k_2}{k_1} C(AB^\#) \right] - k_3 C(AB^\#),$$

lze za předpokladů malé hodnoty k_3 a velké hodnoty konstanty k_1 ($k_1 \rightarrow \infty$) člen v hranaté závorce považovat za přibližně rovný 0 (tedy stejné hodnotě jako v rovnováze) a tak získat pro každý čas aproximaci

$$\left[C_A C_B - \frac{k_2}{k_1} C(AB^\#) \right] = 0 \rightarrow C(AB^\#) = \frac{k_1}{k_2} C_A C_B = K^\ddagger \cdot C_A C_B$$

To znamená, že reakce 3 je nejpomalejší děj a její rychlost určuje rychlost celé reakce. V rovnici K^\ddagger označuje rovnovážnou konstantu pro reakci tvorby aktivovaného komplexu (reakce 1 a 2 v mechanismu) Pro přírůstek koncentrace produktu získáme rovnici

$$\frac{dC_P}{d\tau} = r_3 = k_3 \cdot C(AB^\#) = k_3 \cdot K^\ddagger \cdot C_A C_B = k \cdot C_A C_B$$

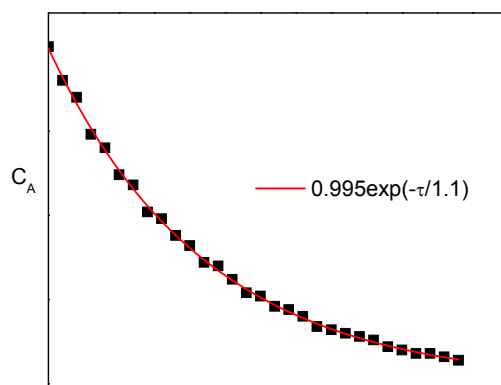
Je zřejmé, že celková kinetická rovnice je rovnicí reakce 2. řádu s rychlostní konstantou $k = k_3 \cdot K^\ddagger$.

Hodnoty k_3 jsou úměrné kritické frekvenci vibrace aktivovaného komplexu a teplotě. Pro jejich odhad existují teoretické a poloempirické modely, vycházející z molekulární struktury komplexu. Podobně lze ze struktury komplexu a použitím teoretických metod určit změnu standardní Gibbsovy energie pro reakci tvorby komplexu. To umožňuje teoretický odhad rychlostních konstant.

Pozn.: Stejnou rovnici jako v případě použití aproximace řídicího děje dostaneme i použitím aproximace stacionárního stavu pro komplex $AB^\#$ a předpokladu $k_3 \ll k_2$.

URČOVÁNÍ ŘÁDU REAKCE

V chemické kinetice máme obvykle experimentálně určit závislost koncentrací reagujících látek na čase pro různé teploty. Tato data prokládáme vhodnou kinetickou rovnicí (viz Obr. K10), popř. určujeme dílčí řády reakce k jednotlivým reagujícím látkám.



Obr. K10 Cas - τ

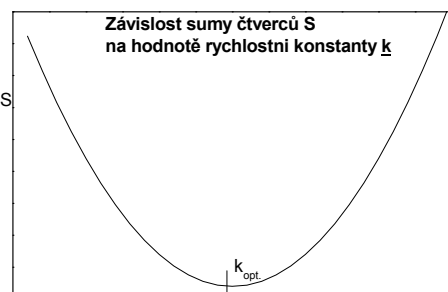
Pro hodnocení kvality proložení experimentálních dat je třeba použít vhodnou míru. Obvykle se používá metoda nejmenších čtverců S .

$$S = \sum_{i=1}^N (C_A^{\text{exp}}(\tau_i) - C_A^{\text{teor}}(\tau_i, k))^2 = S(k)$$

kde C^{exp} označuje hodnoty koncentrací zjištěných z experimentu, C^{teor} pak hodnoty koncentrací vypočtených na základě zvolené kinetické rovnice. K tomu, abychom mohli určit C^{teor} (např. pro kinetickou rovnici reakcí prvního řádu $C^{\text{vyp}} = a \exp(-k\tau)$) musíme zvolit nějakou hodnotu pro rychlostní konstantu

„Nejlepší“ hodnota rychlostní konstanty je pak taková, pro níž

S jako funkce hodnot k má minimum (Obr. K11).



Obr. K11 Rychlostní konstanta - k

Proto se této metodě rovněž říká **metoda nejmenších čtverců**.

Metoda nejmenších čtverců je součástí řady komerčních počítačových programů (Excel, Matlab, Origin). Je třeba vzít do úvahy, že hodnoty rychlostních konstant určené na základě této metody k_{opt} (viz. Obr. K8) jsou v důsledku chyb experimentálních dat vždy zatížené nějakou chybou, kterou je nutné brát do úvahy při posuzování fyzikálního významu (spolehlivosti) těchto konstant.

Pro testování platnosti kinetické rovnice pak můžeme použít následující metody.

1. Metoda integrální

Při této metodě vycházíme z několika integrovaných kinetických rovnic obsahujících dosud neurčené rychlostní konstanty. Tyto konstanty a nevhodnější rovnici pak určíme z požadavku, aby integrovaná kinetická rovnice vystihovala co nejlépe experimentální data, aby rychlostní konstanty byly kladné a s rostoucí teplotou stoupaly. Z použitím metody nejmenších čtverců vybereme tu kinetickou rovnici, pro kterou máme nejmenší S a která splňuje fyzikální požadavky na hodnotu rychlostní konstanty (kladná hodnota).

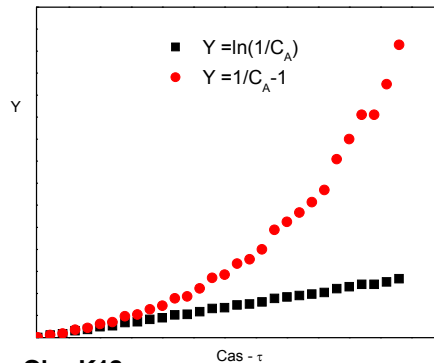
Prokládání dat lze zjednodušit použitím integrovaných kinetických rovnic v linearizovaném tvaru $Y = AX$

$$\ln\left(\frac{a}{C_A}\right) = k\tau$$

$$\left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{a}\right) = k\tau$$

$$\ln\left(\frac{C_B a}{b C_A}\right) = (b-a)k\tau$$

Příklad použití linerizovaných rovnic je uveden v Obr. K12. Je zřejmé, že kinetická rovnice 2. řádu se stejnými výchozími koncentracemi experimentální data nevystihuje, protože není lineární

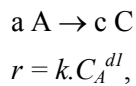


Obr. K12

Výsledek integrální metody závisí na tom, zda jsme zahrnuli rovnici vystihující kinetiku dané reakce. Vždy je proto vhodnější vycházet z rovnic odvozených na základě představy o mechanismu reakce.

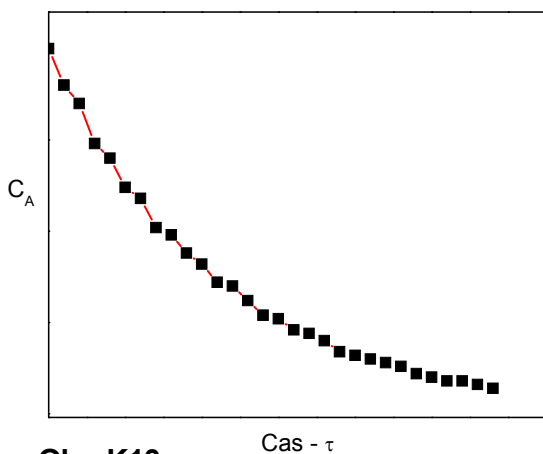
2. Diferenciální metoda

Pro reakci
vycházíme z rovnice
jejímž logaritmováním dostaneme

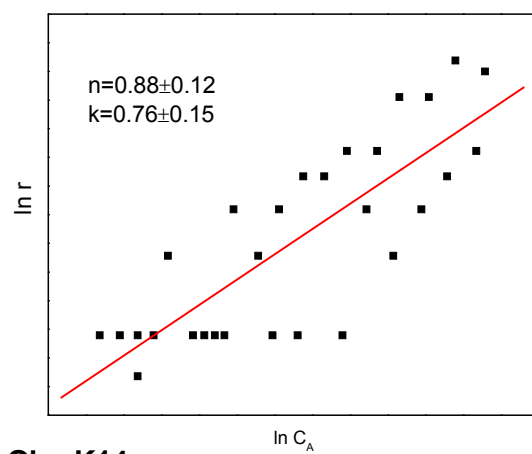


$$\ln(r) = \ln(k) + dl \cdot \ln(C_A)$$

To je rovnice přímky v souřadnicích $Y = \ln(r)$ a $X = \ln(C_A)$ se směrnici d a úsekem na ose Y rovným $\ln(k)$. Potřebujeme tedy znát hodnoty reakční rychlosti alespoň pro dvě hodnoty C_A , abychom mohli určit neznámé parametry k, dl .



Obr. K13



Obr. K14

I když metoda je jednoduchá, je nutné říci, že v případě, že reakční rychlost určujeme z časových derivací experimentálně zjištěné závislosti koncentrací reagujících látek na čase, jsou tyto derivace zatížené značnou chybou a proto řád reakce a rychlostní konstanta určené touto metodou jsou zatíženy velkou chybou (Obr. K13 a K14).

3. Metoda poločasů

Pro reakci



s obecným řádem d lze vztah, který byl již odvozen pro poločas reakce obecného řádu upravit na tvar

$$\ln(\tau_{0,5}) = (1-d) \cdot \ln(a) + \ln \left[\frac{2^{d-1} - 1}{k(d-1)} \right] \quad d \neq 1$$

$$\ln(\tau_{0,5}) = \ln \left[\frac{\ln 2}{k} \right] \quad d = 1$$

což je rovnice přímky v souřadnicích $Y = \ln(\tau_{0,5})$ a $X = \ln(a)$ se směrnici $(1-d)$. Tento vztah nám umožňuje určit řád reakce, pokud známe poločasy reakce alespoň pro dvě výchozí koncentrace a .

CHEMICKÉ REAKTORY

Chemické reakce se obvykle uskutečňují v chemických reaktorech. Podle způsobu dávkování výchozích látek do reaktoru mluvíme o reaktorech *vsádkových* a *průtočných*.

1. Vsádkové reaktory

U vsádkových reaktorů nadávkuje výchozí látky do reaktoru s potřebnou pracovní teplotou a po určitém čase z reaktoru vypustíme produkty. U těchto reaktorů pak obvykle určujeme čas potřebný k dosažení určitého stupně zreagování výchozích látek (tj. rozsahu reakce) při dané teplotě.

2. Průtočné reaktory

U těchto reaktorů dávkuje nepřetržitě výchozí látky na vstupu do reaktoru a odebíráme produkty na výstupu z reaktoru. Tyto reaktory dělíme na reaktory *ideálně míchané* a *s pístovým tokem*.

2.1. Reaktor ideálně míchaný

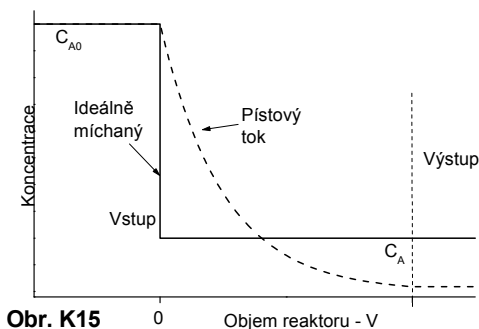
V tomto případě jsou v celém objemu reaktoru V koncentrace reagujících látek a teplota stejné, rovné koncentracím látek na výstupu z reaktoru (viz. Obr. K15). Tedy je v celém objemu stejná i reakční rychlost. Pro odvození rovnice popisující tento typ reaktoru vyjdeme z látkové bilance výchozí látky A v průtočném systému.

Vstup látky A – Zreagované množství látky A = Výstup látky A

$$\dot{n}_{A0} - r V_A V = \dot{n}_A$$

kde \dot{n}_{A0} označuje látkové množství látky A přicházející za jednotku času na vstup reaktoru (vstupní průtok látky A), \dot{n}_A označuje látkové množství látky A vystupující za jednotku času z reaktoru (výstupní průtok látky A). Úbytek látkového množství látky A za jednotku času (tzv. akumulace v reaktoru) je vyjádřen pomocí reakční rychlosti r , objemu reaktoru V a stechiometrického koeficientu ν_A .

Z rovnice látkové bilance pak dostaneme vztah pro určení objemu ideálně míchaného reaktoru



Obr. K15

$$V = \frac{\dot{n}_{A0} - \dot{n}_A}{r v_A}$$

Pro použití této rovnice je nutné vyjádřit koncentrace vystupující ve vyjádření reakční rychlosti pomocí výstupního průtoku látky A. Pokud například rovnici použijeme pro reakci 1. řádu $A \rightarrow C$ v kaplné fázi, pak

$$V = \frac{\dot{n}_{A0} - \dot{n}_A}{k C_A v_A} = \frac{\dot{n}_{A0} - \dot{n}_A}{k \frac{\dot{n}_A}{\dot{n}_A V_{mA} + (\dot{n}_{A0} - \dot{n}_A) V_{mC}}} v_A$$

2.2. Reaktor s pístovým tokem

U tohoto reaktoru se koncentrace reagujících látek plynule mění od vstupu k výstupu reaktoru (viz Obr. K15, čárkovaná křivka). Je tedy reakční rychlost v každém místě reaktoru různá. Předcházející rovnici tedy nemůžeme použít pro celý objem reaktoru, ale jen pro velmi malý objem (teoreticky nekonečně malý) označený dV pro nějž se výstup látky A \dot{n}'_A z objemu a vstup do něj liší jen o $d\dot{n}'_A$. Pak lze psát

$$\dot{n}_A(V) - r v_A dV = \dot{n}_A(V + dV)$$

$$dV = - \frac{d\dot{n}_A}{r v_A}$$

Konečné změny koncentrací v celém objemu reaktoru získáme integrací této rovnice

$$V = - \int_{\dot{n}_{A0}}^{\dot{n}_A} \frac{d\dot{n}_A}{r v_A}$$

Pro provedení integrace je opět nutné vyjádřit reakční rychlost jako funkci průtoku složky A v obecném místě reaktoru. Obecně lze říci, že pro dosažení stejného stupně proreagování výchozí látky potřebujeme menší objem reaktoru s pístovým tokem než reaktoru ideálně míchaného (viz Obr. K14).