REAKČNÍ KINETIKA

- zabývá se rychlostí chemických reakcí.

1. ZÁKLADNÍ POJMY

Definice reakční rychlosti v **-** pro reakce probíhající za konstantního objemu

$$\boxed{v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\nu_i}\frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t} \qquad [v] = \mathrm{mol\,dm^{-3}s^{-1}}} \quad .$$

Rychlostní rovnice

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

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} = c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$$

pak lze rychlostní rovnici vyjádřit ve tvaru

$$\boxed{v = k c_{\mathrm{A}}^{\alpha} c_{\mathrm{B}}^{\beta}} \quad ,$$

kde

$c_{\mathrm{A}}, c_{\mathrm{B}}$ jsou <u>okamžité</u> 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.

$\alpha + \beta =$ **reakční řád**

Dílčí reakční řády obecně nemají žádnou souvislost se stechiometrickými faktory 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. <u>Pro elementární reakce platí, že dílčí reakční řády odpovídají stechiometrickým faktorům rovnice.</u>

U <u>elementárních</u> 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.

<u>Klasifikace reakcí z hlediska reakční kinetiky:</u>

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

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

    př. $$A \begin{array}{l} \rightarrow B \\ \searrow C \end{array} ,$$

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

    př. $A \rightleftarrows B$,

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

    př. $A \rightarrow B \rightarrow C$,

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

    př. $A \rightleftarrows B \rightarrow C$.

2. RYCHLOSTNÍ ROVNICE

Rychlostní rovnice je diferenciální rovnicí představující závislost reakční rychlosti na koncentraci. Chceme-li vyjádřit závislost koncentrace jednotlivých složek reakce na čase (tzv. integrální rychlostní rovnice), musíme vyřešit příslušnou diferenciální rovnici.

Reakce elementární

<u>Reakce monomolekulární – rychlostní rovnice 1. řádu</u>

Reakci vystihuje obecná rovnice

A = produkty

a platí pro ni rychlostní rovnice

$$v = kc_\mathrm{A} \qquad [k] = \mathrm{s}^{-1}$$

$$-\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = kc_\mathrm{A}$$

Řešení diferenciální rovnice pro počáteční podmínku:

$$t = 0\text{: } c_\mathrm{A} = c_{\mathrm{A},0}$$

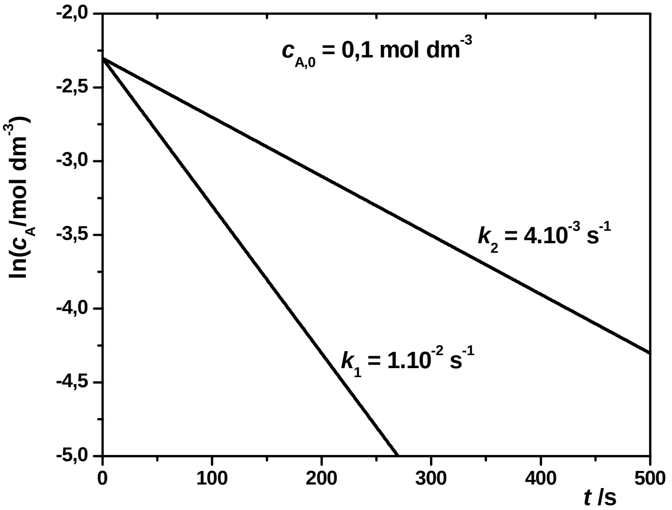
$$\int_{c_{\mathrm{A},0}}^{c_\mathrm{A}} \frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{c_\mathrm{A}} = -\int_0^t k\,\mathrm{d}t\,.$$

Integrální rovnice ve dvou tvarech

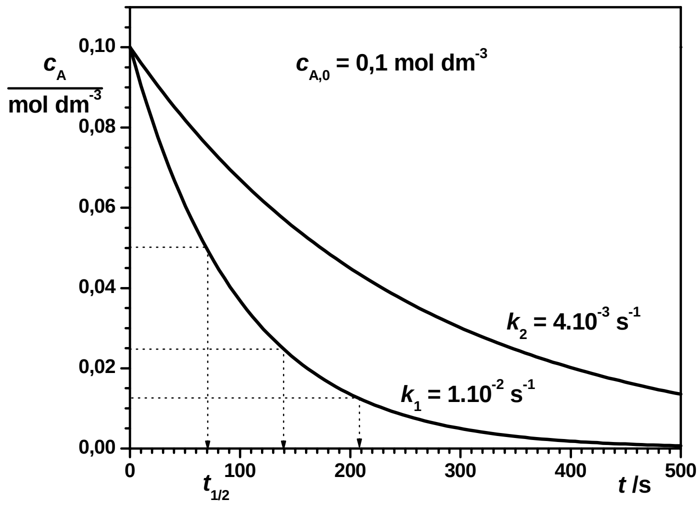
- $$\ln\frac{c_\mathrm{A}}{c_{\mathrm{A},0}} = -kt$$

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

Rychlostní konstantu lze určit ze směrnice dané lineární závislosti.



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



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

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

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

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

$$\Downarrow$$

Poločas reakce prvního řádu je konstantní.

<u>Okamžitá koncentrace produktu</u>

Pro reakci

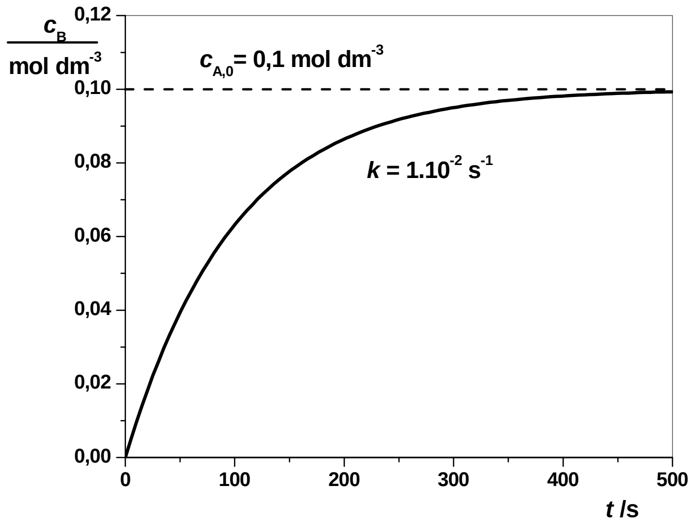
$$A \rightarrow B$$

a počáteční podmínky

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

musí v kterémkoliv čase platit

$$c_A + c_B = c_{A,0}$$
$$c_B = c_{A,0}\left(1 - e^{-kt}\right)$$



Reakce bimolekulární – rychlostní rovnice 2. řádu

	Stechiometrické rovnice	Rychlostní rovnice - diferenciální
a)	$2\mathrm{A} \rightarrow$ produkty	$v = kc_{\mathrm{A}}^2$
b)	$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightarrow$ produkty	$v = kc_{\mathrm{A}}c_{\mathrm{B}}$

Řešení diferenciálních rovnic

ad a)

$$-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = kc_{\mathrm{A}}^2$$

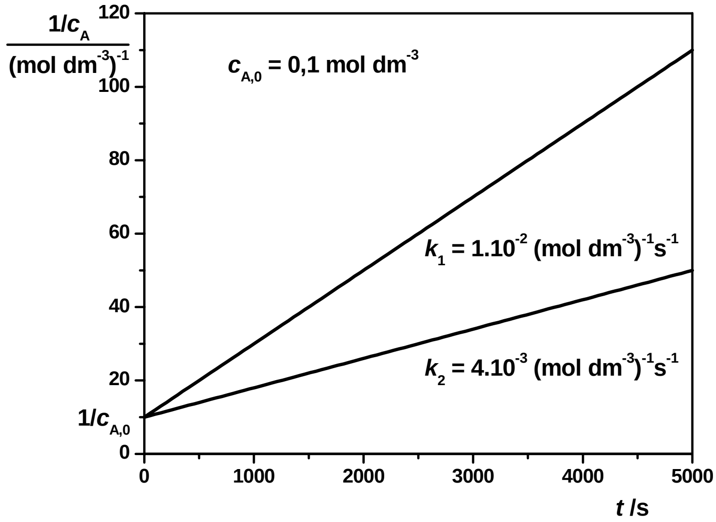
Počáteční podmínka:

$t = 0$: $c_{\mathrm{A}} = c_{\mathrm{A},0}$

$$\int_{c_{\mathrm{A},0}}^{c_{\mathrm{A}}} \frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{c_{\mathrm{A}}^2} = -2\int_0^t k\,\mathrm{d}t$$

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

$\Downarrow$



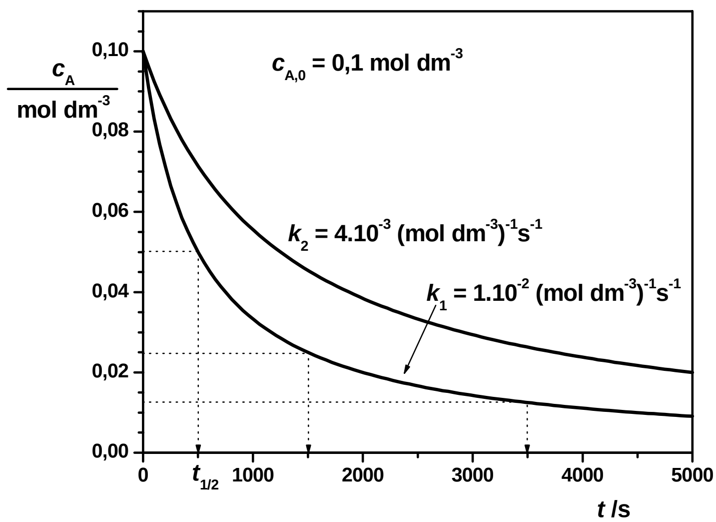
Budeme-li vynášet závislost $1/c_{\mathrm{A}}$ vers. t, dostaneme přímku, z jejíž směrnice lze určit k.

$$c_{\mathrm{A}} = \frac{c_{\mathrm{A},0}}{2ktc_{\mathrm{A},0} + 1}$$

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

$\Downarrow$

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



ad 2)

$$v = kc_{\mathrm{A}}c_{\mathrm{B}}$$

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

$$\mathrm{d}x = \frac{\mathrm{d}\xi}{V}$$

$$\mathrm{d}x = -\mathrm{d}c_{\mathrm{A}} = -\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}$$

$$v = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$$

Pro počáteční podmínku

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

pak v čase t platí

$$c_{\mathrm{A}} = c_{\mathrm{A},0} - x$$
$$c_{\mathrm{B}} = c_{\mathrm{B},0} - x\ .$$

Rychlostní rovnici tedy můžeme zapsat ve tvaru

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k\left(c_{\mathrm{A},0} - x\right)\left(c_{\mathrm{B},0} - x\right).$$

Tato diferenciální rovnice má při splnění podmínky

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

řešení ve tvaru

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

Reakce trimolekulární – rychlostní rovnice 3. řádu

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

Princip řešení je shodný jako u reakcí 2. řádu.

U výsledných vztahů pro reakce typu a) pak nalezneme analogii s reakcemi 2.řádu typu a):

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

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