

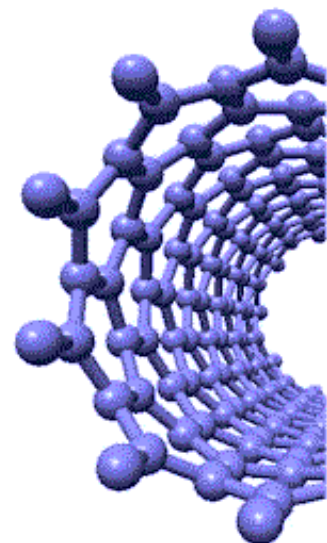


TECHNICKÁ
UNIVERZITA
V LIBERCI

Inovace a rozvoj studia nanomateriálů na TUL

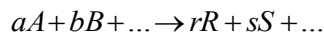
nano.tul.cz

Tyto materiály byly vytvořeny v rámci projektu
ESF OP VK: Inovace a rozvoj studia nanomateriálů
na Technické univerzitě v Liberci



Chemická kinetika

Rychlost reakce pro děj



lze vyjádřit následovně:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{d\tau} = \dots = \frac{1}{r} \frac{dc_R}{d\tau} = \frac{1}{s} \frac{dc_S}{d\tau} = \dots$$

kde c_i jsou koncentrace reagujících látek, ν_i stechiometrické koeficienty a τ čas.

Kinetická rovnice je diferenciální rovnicí mezi koncentracemi látek a časem. Obvyklý tvar je

$$r = -\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^\alpha c_B^\beta \dots$$

kde exponent α , resp. β se nazývá **řádem reakce vzhledem ke složce A, B**. Součet exponentů $n = \alpha + \beta + \dots$ se nazývá **(celkový) řádem reakce**. Násobná konstanta k v kinetické rovnici se nazývá **rychlostní konstanta**. Rozměr rychlostní konstanty závisí na řádu reakce. **Poločas reakce** je doba, za kterou klesne (při neměnném objemu) koncentrace zvolené výchozí látky na polovinu. Značí se $\tau_{1/2}$.

V následující tabulce jsou uvedeny integrované tvary kinetických rovnic a vztahy pro poločas reakce odpovídající vybraným typům reakcí nultého, prvního a n-tého řádu

n	reaktanty	kinetická rovnice	integrovaný tvar	$\tau_{1/2}$
0	aA	$-\frac{dc_A}{d\tau} = k$	$k\tau = c_A^\circ - c_A$	$\tau_{1/2} = \frac{c_A^\circ}{2k}$
1	aA	$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A$	$k\tau = \ln\left(\frac{c_A^\circ}{c_A}\right)$	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
n	aA	$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^n$	$k\tau = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{(c_A^\circ)^{n-1}} \right)$	$\tau_{1/2} = (c_A^\circ)^{1-n} \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k}$

Pokud v reakci vystupuje více než jeden reaktant, do kinetické rovnice je nutné dosazovat jejich koncentrace s použitím látkové bilance a rovnice tak zůstane funkcí jediné proměnné – rozsahu reakce. Řešení komplikovanějších kinetických rovnic je zpravidla pouze numerické. Určování dílčích řádů reakce umožňuje **Ostwaldova izolační metoda**: experiment je prováděn s přebytkem všech reaktantů kromě jednoho, pro nějž pak můžeme z dat vyhodnotit (díličí) řád reakce vhodnou optimalizační metodou. Protože se jedná o nelineární úlohu, je často výhodné ji linearizovat např. **diferenciální metodou** (výpočtem okamžitých reakčních rychlostí diferenčně z dat a logaritmováním kinetické rovnice). Postupně tak sérií experimentů získáme všechny dílčí řády.

Simultánní reakce

O simultánních reakcích mluvíme tehdy, běží-li v systému více reakcí, které mají společnou alespoň jednu látku. Simultánní reakce dělíme na **paralelní** nebo také bočné reakce (výchozí látky reagují konkurenčními reakcemi na různé produkty. Nejjednodušším případem je rozklad jedné výchozí látky na dva produkty); **vratné** nebo také protisměrné reakce (tyto reakce běží v obou směrech); **následné** reakce (z výchozích látek vznikají meziprodukty a z těch produkty reakce).

Mechanismus reakce, elementární reakce

Chemické reakce tak, jak je zapisujeme, nevystihují zpravidla skutečné průběhy dějů na molekulární úrovni, ale jen stechiometrické poměry mezi reagujícími látkami. Reakce běžící na molekulární úrovni nazýváme **elementární**. Není-li daná reakce elementární, pak probíhá jako sled elementárních reakcí. Tomuto sledu říkáme **mechanismus reakce**.

Řídící děj

Ta ze simultánně probíhajících reakcí, jejíž rychlost má rozhodující vliv na rychlost přírůstku produktů, se nazývá řídicí reakcí nebo řídicím dějem. Řídicím dějem je zpravidla buď nejrychlejší nebo nejpomalejší z

probíhající reakcí (u paralelních reakcí je řídicím dějem reakce nejrychlejší, u následných reakcí je řídicím dějem reakce nejpomalejší).

Bodensteinův princip

Elementárních reakcí se jako meziprodukty často účastní radikály, „aktivované molekuly“ nebo „aktivované komplexy“. Jejich koncentrace se téměř nemění s časem, tj. rychlost vzniku těchto meziproduktů je rovna rychlosti jejich zániku.

Závislost rychlosti chemické reakce na teplotě vyjadřuje **Arrheniova rovnice**

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

kde A a E_a jsou konstanty nezávislé na teplotě. Konstanta A se nazývá **frekvenční faktor**, konstanta E_a je **aktivační energie**. Frekvenční faktor je vždy kladný, aktivační energie je kladná u jednoduchých reakcí (rychlostní konstanta roste s teplotou). U radioaktivních rozpadů je $E_a = 0$.

Katalyzátor je látka, která svojí přítomností mění mechanismus reakce a tím její rychlost, sama se však přítom nespotřebovává. Protože na konci reakce vystoupí v nezměněné podobě, neovlivňuje ani složení rovnovážné směsi. Katalyzátor může být ve stejné fázi jako reaktanty (**homogenní katalýza**) nebo v jiné fázi (**heterogenní katalýza** – zpravidla tuhý katalyzátor a plynné nebo kapalné reaktanty). V případě heterogenní katalýzy je do kinetického modelu nutné zahrnout všechny kroky, probíhající při reakci: transport reaktantů ke katalyzátoru, jejich adsorpci, vlastní reakci, desorpci produktů a jejich transport od povrchu katalyzátoru. Každý z těchto kroků může být z hlediska celkové rychlosti děje určující (řídicí).

Příkladem katalýzy je **enzymová katalýza**, jejíž mechanismus odpovídá procesu:



ES je komplex enzym-substrát. Aplikací Bodensteinova principu ($\frac{dc_{ES}}{d\tau} = 0$) získáme kinetickou rovnici

$$\frac{dc_P}{d\tau} = \frac{k_3 k_1}{k_2 + k_3} c_E c_S = \frac{k_3 c_E^{\circ} c_S}{K_M + c_S}$$

$c_E^{\circ} = c_E + c_{ES}$ je počáteční koncentrace enzymu, $K_M = (k_3 + k_2)/k_1$ je **Michaelisova konstanta**.

Průmyslově se chemické reakce provádějí v reaktorech buď ve vsádkovém nebo v průtočném režimu. **Vsádkové reaktory** jsou popsány kinetickou rovnicí reakce. V **průtočných reaktorech s pístovým tokem** (trubkových reaktorech s laminárním prouděním) platí pro nástřik reaktantů $F = dV/d\tau$, po integraci $F = V_R/\tau_z$, kde V_R je objem reaktoru a τ_z doba zdržení. Ze vztahu pro rychlost reakce plyne

$dc_A/dV = r/F$ a následně integrací $V_R = F \int_{c_A^0}^{c_A} dc_A / r$. U **průtočného dokonale míchaného reaktoru**

jsou koncentrace a rychlost reakce konstantní a vztah se zjednoduší na $V_R = F/r(c_A - c_A^{\circ})$.

Úkol 8:

Rozklad látky A v plynné fázi byl sledován při teplotě 50°C a byla získána závislost okamžité koncentrace látky A na čase:

τ (s)	c_A (mol/dm ³)	τ (s)	c_A (mol/dm ³)	τ (s)	c_A (mol/dm ³)
40	0,037	220	0,028	404	0,023
70	0,035	320	0,025	642	0,019

Počáteční koncentrace látky A byla 0,04 mol/dm³. Stanovte řád reakce a rychlostní konstantu.