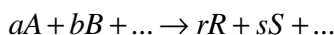


Kombinované bakalářské studium

Uvažujme obecnou jednosměrnou chemickou reakci

**Rychlost reakce** 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. Obvykle bývá zapsána ve tvaru

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

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 druhého 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	$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A$	$k\tau = \ln\left(\frac{c_A^\circ}{c_A}\right)$	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	aA	$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^2$	$k\tau = \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_A^\circ}$	$\tau_{1/2} = \frac{1}{c_A^\circ k}$

Simultánní reakceO 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 přírůstu produktů, se nazývá řídicí reakcí nebo řídicím dějem. Řídicím dějem je zpravidla buď nejrychlejší nebo nejpomalejší z probíhajících reakcí (u paralelních reakcí je řídicím dějem reakce nejrychlejší, u následných reakcí je řídicím dějem reakce nejpomalejší).

Kombinované bakalářské studium

Bodensteinův princip

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

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

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

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 $E_a = 0$.

9.1

Tepelným rozkladem cyklobutanu vzniká etylen podle rovnice $C_4H_8 \rightarrow 2 C_2H_4$

Pro rychlostní konstantu této reakce udává literatura hodnotu $2,48 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ při 438°C . Za jakou dobu dosáhne molární poměr etylenu k cyklobutanu v reagující směsi a) 1, b) 100?

Výsledek: (a) 27,2 min., b) 264,2 min.)

9.2

Výchozí látka A zreagovala za 1s z 50-ti procent. Vypočítejte, jaká část výchozí látky zůstane po dvou sekundách, jestliže

- reakce probíhá jako monomolekulární prvního řádu,
- reakce probíhá jako reakce druhého řádu a počáteční směs byla vzata ve stechiometrickém poměru,
- reakce probíhá jako reakce nultého řádu.

Výsledek: (a) 25%, b) 33,3%, c) 0%)

9.3

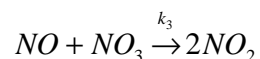
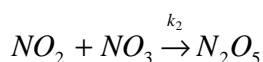
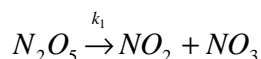
Vypočítejte, jakým násobkem poločasu reakce prvního řádu je čas, potřebný k dokončení reakce z 99,9 %.

Výsledek: (9,96)

9.4

Byla studována reakce $N_2O_5 + NO \rightarrow 3 NO_2$

a byl pro ni navržen tento mechanismus:



a) Vyjádřete rychlostní rovnici popisující úbytek N_2O_5 za předpokladu o konstantní stacionární koncentraci reaktivního meziproductu NO_3

b) Jak se zjednoduší vztah, bude-li NO použit ve velkém přebytku?

Výsledek: (a) $-\frac{d[N_2O_5]}{d\tau} = \frac{k_1 k_3 [NO][N_2O_5]}{k_3 [NO] + k_2 [NO_2]}$ b) $k_3 [NO] \gg k_2 [NO_2] \Rightarrow -\frac{d[N_2O_5]}{d\tau} = k_1 [N_2O_5]$)

9.5

Tepelný rozklad daného uhlovodíku je reakcí 1. řádu s poločasem 4,3 s při teplotě 500°C a s aktivační energií $83,14 \text{ kJ/mol}$. Určete teplotu, při které se rozloží polovina původně přítomného uhlovodíku za dvě sekundy.

Výsledek: ($T = 821,8 \text{ K}$)