

Základy chemické kinetiky

Tento studijní materiál vás seznámí se základy chemické kinetiky, které se vám budou hodit při řešení úlohy Z1.

Čím se zabývá chemická kinetika?

Chemická kinetika studuje rychlost chemických reakcí, zabývá se změnami koncentrací reagujících látek za určitý čas a také se snaží objasnit přesný průběh chemických reakcí. Chemické reakce jsou komplikovanější, než jak je popisuje chemická rovnice, a kinetika umožňuje objasnit jejich přesný mechanismus. My se budeme zabývat jen základy, proto se podíváme na rychlost chemické reakce, řád reakce a rychlostní konstantu.

Jak se určuje rychlost?

Uvažujme nějakou obecnou rovnici hypotetické reakce látek A a B:



Látky A a B jsou reaktanty, C a D produkty, malými písmeny jsou značeny stechiometrické koeficienty.

Rychlost, jakou probíhá celá reakce, můžeme vyjádřit např. změnou koncentrace látky A¹ za čas:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} \quad (1)$$

Rovnice nám říká, že rychlost reakce je rovna úbytku látky A za nějakou změnu času (d značí derivaci – stačí, když ji budete brát jako změnu). Rychlost změny také závisí na stechiometrickém koeficientu a .

Rychlost reakce lze popsat změnou koncentrace libovolného reaktantu nebo produktu. Znaménko mínus značí, že látka ubývá, znaménko plus značí, že látka vzniká.

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (2)$$

Rychlost reakce se dá také určit pomocí změny látkového množství.

Jak souvisí koncentrace s rychlostí?

Rychlost reakce je ovlivňována počáteční koncentrací reaktantů a dále rychlostní konstantou k . Pro naši hypotetickou reakci by se dala použít rychlostní rovnice

$$v = k[A]^a[B]^b \quad (3)$$

Koncentrace reaktantů jsou umocněny na jejich stechiometrické koeficienty. Součet těchto stechiometrických koeficientů se označuje jako řád reakce².

¹Jako koncentrace se používá c_A nebo $[A]$, ale je mezi nimi rozdíl. c_A je analytická koncentrace látky A, $[A]$ je koncentrace určité molekuly nebo iontu. Př.: Do vody vhodíme H_2SO_4 , celková látková koncentrace bude $c(H_2SO_4)$. Pokud nás bude zajímat koncentrace jednotlivých forem po disociaci (tedy po ustavení rovnováhy), budeme koncentraci brát jako $[H^+]$, $[SO_4^{2-}]$, $[HSO_4^-]$ a $[H_2SO_4]$. V tomto případě se $c(H_2SO_4) \neq [H_2SO_4]$, protože část H_2SO_4 disociovala.

²Tohle platí pouze pro elementární reakce, což jsou reakce, které ve skutečnosti probíhají tak, jak jsou zapsány rovnicí. Proto se také častěji v rychlostní rovnici používají koeficienty α a β místo stechiometrických koeficientů, ne vždy se totiž tyto koeficienty rovnají.

Reakce nultého řádu

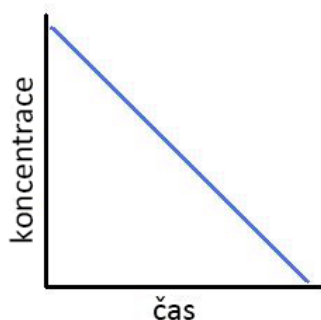
Rychlostní rovnice, v níž je součet stechiometrických koeficientů roven nule, má tvar:

$$v = k \quad (4)$$

To znamená, že rychlost reakce není ovlivňována koncentrací reaktantů. V praxi se takhle kinetika vyskytuje např. u enzymatických reakcí (jejich průběh je sice složitý, ale při vyšší koncentraci substrátu je lze formálně popsat kinetikou nultého řádu). Koncentrace v čase t se spočítá jako:

$$[A] = [A_0] - kt \quad (5)$$

$[A]$ je koncentrace látky A v čase t , $[A_0]$ je výchozí koncentrace. Závislost koncentrace výchozí látky na čase u kinetiky nultého řádu vypadá takto:



Obr. 1: Závislost koncentrace na čase u kinetiky 0. řádu

Reakce prvního řádu

Rychlostní rovnice, v níž je součet stechiometrických koeficientů roven jedné, má tvar:

$$v = k[A] \quad (6)$$

V reakci je jediný reaktant, který zároveň ovlivňuje rychlost reakce. Reakce prvního řádu jsou běžné u monomolekulárních reakcí (to jsou reakce s jedinou reagující látkou, např. termický rozklad) a pak u radioaktivních rozpadů. Koncentrace v čase t se vypočítá následovně (obě rovnice říkají to stejné, rozdíl je v matematické úpravě):

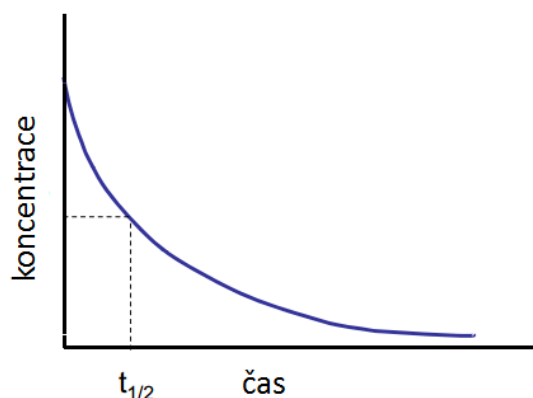
$$[A] = [A_0] \cdot e^{-kt} \quad (7)$$

$$\ln \left(\frac{[A]}{[A_0]} \right) = -kt \quad (8)$$

U radioaktivních reakcí lze místo koncentrace dosadit aktivitu. Právě u nich se také nejčastěji využívá poločas reakce, tedy doba, za kterou se přemění polovina výchozí látky na produkty. Pro poločas reakce $T_{1/2}$ platí vztah:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (9)$$

Závislost koncentrace výchozí látky na čase pro reakci prvního řádu lze popsat následujícím grafem:



Obr. 2: Závislost koncentrace na čase u kinetiky 1. řádu

Existují i reakce vyšších řádů nebo reakce neceločíselného řádu, který se uplatňuje u reakcí se složitějším mechanismem. Nejčastěji se v praxi setkáváme s kinetikou druhého řádu, která popisuje rychlost elementární reakce dvou molekul (elementární reakce je taková reakce, která probíhá přesně tak, jak je zapsána chemickou rovnicí).

Jak určit řád reakce?

Existuje vícero způsobů, jak určit řád reakce, my si teď představíme dva z nich.

První způsob vychází z faktu, že rychlostní konstanta musí být pro danou reakci konstantní. Pokud máme k dispozici hodnoty koncentrace výchozí látky v určitém čase, vypočítáme rychlostní konstantu v různých časových intervalech. Pro výpočet konstanty 0. řádu je vhodné použít rovnici (5), v případě 1. řádu rovnici (8). V praxi by se mohlo počítat i s dalšími řády, ale úloha se věnuje pouze 0. a 1. řádu. Vypočtené konstanty v různých časových intervalech se spolu porovnávají, konstanty pro určitý řád by měly být stále stejné, resp. by se měly pohybovat kolem určité hodnoty (s probíhající reakcí by se neměly stále zvětšovat nebo stále zmenšovat).

Druhý způsob je časově méně náročný, ale vyžaduje nějaký program schopný vytvořit graf. Hodnoty koncentrace výchozí látky v čase se vynesou do grafu podobně jako je tomu u obrázků 1 a 2. Průběh vytvořené funkce by měl odpovídat buď 0. řádu (lineární klesající funkce), nebo 1. řádu (exponenciální klesající funkce), můžete je porovnat s grafy z Obr. 1 a Obr. 2.

A jak je to s rychlostní konstantou?

Rychlostní konstanta určuje rychlost chemické reakce, a přestože se nazývá konstanta, není konstantní. Její hodnota závisí na více faktorech, ale nejvíce je ovlivňována teplotou. Závislost hodnoty rychlostní konstanty na teplotě vyjadřuje Arrheniova rovnice (jsou uvedeny její tvary):

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (10)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (11)$$

E_A je aktivační energie, R molární plynová konstanta, T teplota v kelvinech a A frekvenční faktor. Frekvenční faktor (někdy se mu říká předexponenciální) je konstanta, která vyjadřuje pravděpodobnost účinných srážek molekul³.

Rychlostní konstanta může mít různé jednotky, které závisí jak na řádu reakce, tak použitých jednotkách u ostatních veličin v dané rychlostní rovnici (často je třeba si jednotku prostě odvodit). Pro první řád je běžná jednotka s^{-1} , pro nultý řád pak $\text{mol dm}^{-3} s^{-1}$. Obecně se jednotka rychlostní konstanty dá odvodit pomocí vzorečku

$$[k] = [\text{koncentrace}]^{1-n} [\text{čas}]^{-1} \quad (12)$$

kde n je řád reakce a dosazují se jednotky veličin. Do hranatých závorek se dosazují jednotky příslušné veličiny. Např. pro reakci 1. řádu s jednotkou koncentrace mol dm^{-3} a času s by vypadal výpočet následovně:

$$[k] = [\text{koncentrace}]^{1-n} [\text{čas}]^{-1} = (\text{mol dm}^{-3})^{1-1} s^{-1} = (\text{mol dm}^{-3})^0 s^{-1} = 1s^{-1} = s^{-1} \quad (13)$$

Jednotka rychlostní konstanty pro reakci 1. řádu je v tomto případě s^{-1} .

³Při řešení Arrheniovy rovnice je většinou potřeba hodnotu frekvenčního faktoru vypočítat. Nejjednodušší je dosadit do rovnice, pro kterou už znáte hodnotu ostatních veličin.