

Úvod do chemické kinetiky

V tomto studijním materiálu jsou zmíněny nejdůležitější informace z chemické kinetiky, které se vám budou hodit při řešení úlohy B2.

Definice rychlosti v reakci

Chemická kinetika se zabývá studiem rychlosti chemických reakcí.¹ Rychlosti obvykle míníme změnu koncentrace látky v čase:

$$v = \frac{d[i]}{dt}$$

Význam $d[i]/dt$ je podobný jako $\Delta[i]/\Delta t$, akorát se vztahuje na velmi malou (nekonečně malou) změnu času. Tento zápis znáte pravděpodobně z matematiky či fyziky jako derivaci proměnné podle času. Někdy nás také zajímá změna látkového množství, tu zjistíme vynáso- bením předchozího vztahu objemem soustavy:

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{V d[i]}{dt}$$

Pro hypotetickou reakci $aA + bB \rightarrow cC + dD$, probíhající zleva doprava, platí:

Rychlost reakce:

$$v = \frac{-d[A]}{a dt} = \frac{-d[B]}{b dt} = \frac{d[C]}{c dt} = \frac{d[D]}{d dt}$$

Změna koncentrace látek v čase:

$$\frac{d[A]}{dt} = -a v ; \frac{d[B]}{dt} = -b v ; \frac{d[C]}{dt} = c v ; \frac{d[D]}{dt} = d v$$

Všimněte si, že rychlost má u reaktantů záporné znaménko a u produktů kladné. Je to dáno tím, že reaktanty při reakci ubývají ($dn < 0$), zatímco produkty vznikají ($dn > 0$). Rychlost změny koncentrace látky také závisí na jejím stechiometrickém koeficientu v reakci.

Rychlostní zákon a rychlostní rovnice

Vztahy, které jsme zatím uvedli, nám dovolí toliko přepočítat rychlost reakce na změnu koncentrace či látkového množství jednotlivých složek v čase a naopak. K objasnění, co určuje rychlost chemické reakce, je stěžejní rychlostní zákon. Ten má pro uvedenou reakci tvar:

$$v = k [A]^a [B]^b$$

kde v je rychlost, k je rychlostní konstanta, a za ní následuje součin koncentrací reaktantů umocněných na příslušné stechiometrické koeficienty. Rychlostní zákon říká, že rychlost chemické reakce je úměrná součinu koncentrací všech částic, které se musí při reakci potkat. Toto je klíčová informace pramenící ze statistické analýzy průběhu chemických reakcí. Součet exponentů v rychlostním zákoně se označuje jako řád reakce.² Kombinací výše uvedených vztahů získáme rychlostní rovnici. Pro A má tvar:

$$\frac{d[A]}{dt} = -a k [A]^a [B]^b$$

obecně:

$$\frac{d[i]}{dt} = -i k [i]^i [j]^j [k]^k \dots$$

¹Na rozdíl od rovnovážné termodynamiky, která popisuje pouze stavové změny a nebere čas ani rychlost v úvahu.

²Platí pouze pro elementární reakce, tedy reakce, jejichž mechanismus probíhá podle uvažovaného zápisu.

Jednosměrné reakce

Na příkladu jednoduchých jednosměrných reakcí si vysvětlíme průběhy kinetiky jednotlivých řádů.

Kinetika nultého řádu

Jedná se o nejjednodušší způsob průběhu chemické reakce. Rychlost reakce je v tomto případě konstantní a nezávisí na koncentraci žádné výchozí látky. S kinetikou nultého řádu se můžeme setkat u biochemických reakcí, kdy je rychlost omezena množstvím enzymu katalyzujícího reakci, např. při odbourávání alkoholu.

Pro reakci $A \rightarrow B$ má rychlostní rovnice tvar:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k ; \frac{d[B]}{dt} = k$$

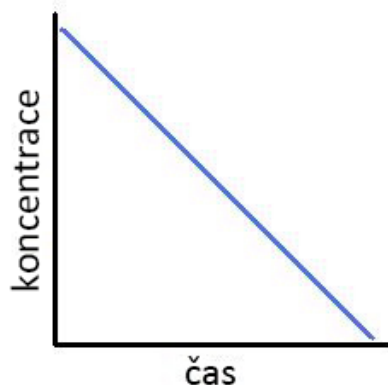
Integrací rychlostní rovnice získáme závislost koncentrace látek v čase. Integraci provedeme krok za krokem pro látku A.

Separace proměnných: $d[A] = -k dt$

Integrace: $[A] = [A]_0 - k t$

kde $[A]_0$ je integrační konstanta, její fyzikální smysl je počáteční koncentrace látky A. Pro látku B by integrovaný tvar rovnice byl analogický: $[B] = [B]_0 + k t$

Za předpokladu, že na začátku reakce by koncentrace produktu byla nulová, můžeme rovnici upravit na: $[B] = k t$



Obr. 1: Závislost koncentrace reaktantu na čase u kinetiky nultého řádu

Častým parametrem popisujícím reakci je poločas reakce, tj. doba, kdy dojde k 50% konverzi reaktantů na produkty. Pro kinetiku nultého řádu je poločas reakce roven:

$$T_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

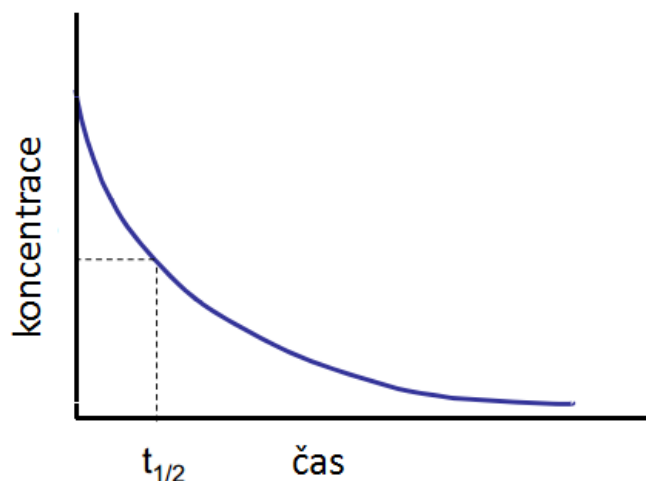
Známe také dobu života chemické látky, která vyjadřuje průměrnou dobu, po kterou částice existuje v daném stavu.³

$$\tau = \frac{1}{k}$$

³V chemii životního prostředí se často používá pojem doba setrvání (*residence time*). Jedná se o průměrnou dobu, po kterou částice existuje v prostředí, dokud není degradována nebo transportována pryč.

Kinetika prvního řádu

Rychlost reakce prvního řádu závisí na koncentraci jedné výchozí látky (jejíž stechiometrický koeficient je roven jedné) a má exponenciální průběh. Tento průběh známe asi dobře z jaderné chemie, neboť rozpad jader je typickým příkladem kinetiky prvního řádu.



Obr. 2: Závislost koncentrace reaktantu na čase u kinetiky prvního řádu

Pro reakci $A \rightarrow B$ má rychlostní rovnice tvar:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] ; \frac{d[B]}{dt} = k[A]$$

Po integraci pro reaktant A dostáváme:

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = \ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -k t$$

po odlogaritmování se základem e :

$$\frac{[A]}{[A]_0} = e^{-k t}, \text{ což je možné také zapsat jako } [A] = [A]_0 e^{-k t}$$

Pro produkt B vycházíme ze vztahu $[B] = [A]_0 - [A]$, takže platí:⁴

$$[B] = [A]_0 (1 - e^{-k t})$$

Stojí za povšimnutí, že integrační konstanta je uvedena ve formě logaritmu počáteční koncentrace ($\ln[A]_0$).

Poločas reakce prvního řádu nezávisí na koncentraci reaktantů:

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

⁴K tomuto vztahu lze samozřejmě dojít i integrací diferenciálního vztahu pro $d[B]/dt$.

Kinetika vyšších řádů

Většina reakcí, které známe, probíhá kinetikou druhého řádu. V tomto případě je rychlost reakce dána koncentrací dvou částic, které se musí potkat, aby došlo k reakci.

Pro reakci $A + B \rightarrow C$ má rychlostní rovnice pro jednotlivé látky tvar:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k [A][B] ; \frac{d[B]}{dt} = -k [A][B] ; \frac{d[C]}{dt} = k [A][B]$$

Některé reakce probíhají i kinetikou třetího řádu (např. vznik ozonu), k reakcím vyšších řádů prakticky za běžných podmínek nedochází, protože srážka čtyř a více částic je velmi nepravděpodobná.

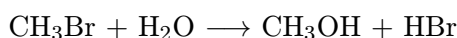
Nebudeme ztrácet čas integrací složitých vztahů a místo toho se zaměříme na jeden trik, který s oblibou využívají environmentální chemici – kinetiku pseudoprvního řádu.

Kinetika pseudoprvního řádu

Jak asi tušíte, předpona pseudo- značí, že nepůjde úplně o reakci prvního řádu. Běžné transformační procesy v životním prostředí probíhají kinetikou vyšších řádů, ať už se jedná o reakci s ionty ve vodě či radikály v atmosféře. Důležité však je, že koncentrace transformované látky je obvykle tak malá, že v průběhu reakce se koncentrace činidel (iontů, radikálů, . . .) v podstatě nemění. Díky tomu můžeme koncentraci ostatních reaktantů zahrnout do rychlostní konstanty k' a uvažovat průběh reakce podle kinetiky prvního řádu.

Příklad

Brommethan reaguje s vodou za vzniku methanolu a kyseliny bromovodíkové:



Úbytek brommethanu lze popsat rovnicí:

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{Br}]}{dt} = -k [\text{CH}_3\text{Br}][\text{H}_2\text{O}]$$

kde k je rychlostní konstanta druhého řádu (s rozměrem $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$). Za předpokladu konstantní koncentrace vody (s ohledem na její nadbytek oproti brommethanu) ji můžeme zahrnout do rychlostní konstanty k' :

$$k' = k [\text{H}_2\text{O}]$$

Úbytek brommethanu pak můžeme popsat kinetikou pseudoprvního řádu:

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{Br}]}{dt} = -k' [\text{CH}_3\text{Br}]$$

Následné reakce

Transformace látek v životním prostředí často probíhají v několika krocích, které můžeme zapsat formou následných reakcí, např. jako $A \rightarrow B \rightarrow C$.

Rychlostní konstanta pro látku B má tvar:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B]$$

kde k_1 je rychlostní konstanta reakce $A \rightarrow B$ a k_2 rychlostní konstanta reakce $B \rightarrow C$.

Stacionární stav

Pokud je látka podléhající reakci do prostředí neustále dodávána konstantní rychlostí (ať už ve formě emisí či jako produkt jiných reakcí), dochází k ustavení neměnné koncentrace, kterou označujeme jako stacionární stav.

Pro výše uvedené schema $A \rightarrow B \rightarrow C$ v takovém případě platí, že:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B] = 0, \text{ a tedy } k_1 [A] = k_2 [B]$$

Pokud známe rychlostní konstanty k_1 a k_2 a ustálenou (stacionární) koncentraci výchozí látky A, jsme schopni určit stacionární koncentraci meziprojektu B.

$$[B] = \frac{k_1}{k_2} [A]$$

Tento přístup se hojně využívá i v případech, kdy rychlost vzniku meziprojektu B není zcela konstantní. Proto hovoříme o aproximaci stacionárního stavu.

V tomto textu jsme probrali pouze základní pojmy a situace v reakční kinetice. Skutečný průběh transformací látek může být mnohem složitější, zvláště v případě životního prostředí, kde často probíhá několik navzájem si konkurujících reakcí, které navíc mohou čítat několik kroků.