



Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Fyzikální chemie 1 KFC/FC1

7. Kinetika

Karel Berka

Osnova

- Úvodní informace
- Struktura hmoty
- Interakce hmoty se zářením
- Soubory atomů – plyny, kapaliny, pevné látky
- Termodynamika
- Chemické rovnováhy
- **Chemická kinetika**
- (Fázové rovnováhy, Elektrochemie, Koloidní chemie) => FC2

Opakování z rovnováh

- Chemická rovnováha

$$K = \frac{a_B}{a_A} = \frac{\gamma_{c,B} c_B}{\gamma_{c,A} c_A} = K_\gamma K_c \cong K_c$$

- Vztah ke Gibbsově energii

- $\Delta_r G^\circ = - RT \ln K$



Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Chemická kinetika

Rychlost chemických reakcí

Chemická kinetika - přehled

- rychlost chemických reakcí
- reakční rychlost – kinetická rovnice
 - úbytek reaktantu v čase: $v = -\frac{da_R}{dt} = -\frac{d[R]}{dt}$
 - příbytek produktu v čase: $v = +\frac{da_P}{dt} = +\frac{d[P]}{dt}$
- reakční mechanismus
 - tranzitní stav
- rovnováha – kinetická definice
- katalýza
 - na pevné fázi
 - enzymatická



Časová škála chemických reakcí

- Oxidace železa: $\text{Fe} + \text{vzduch} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$



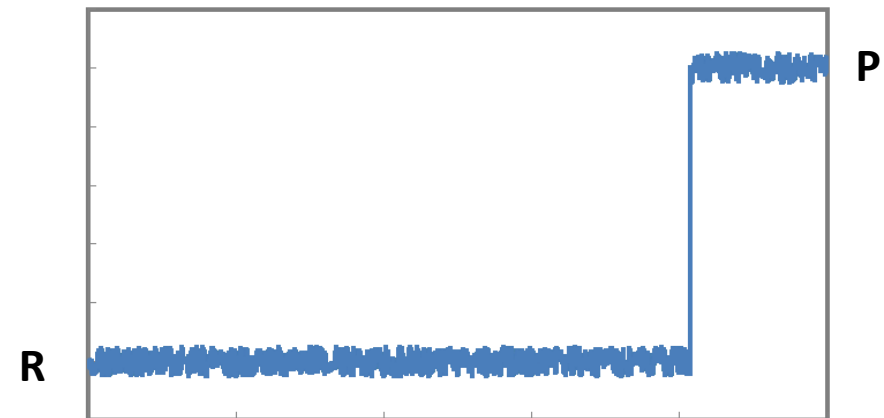
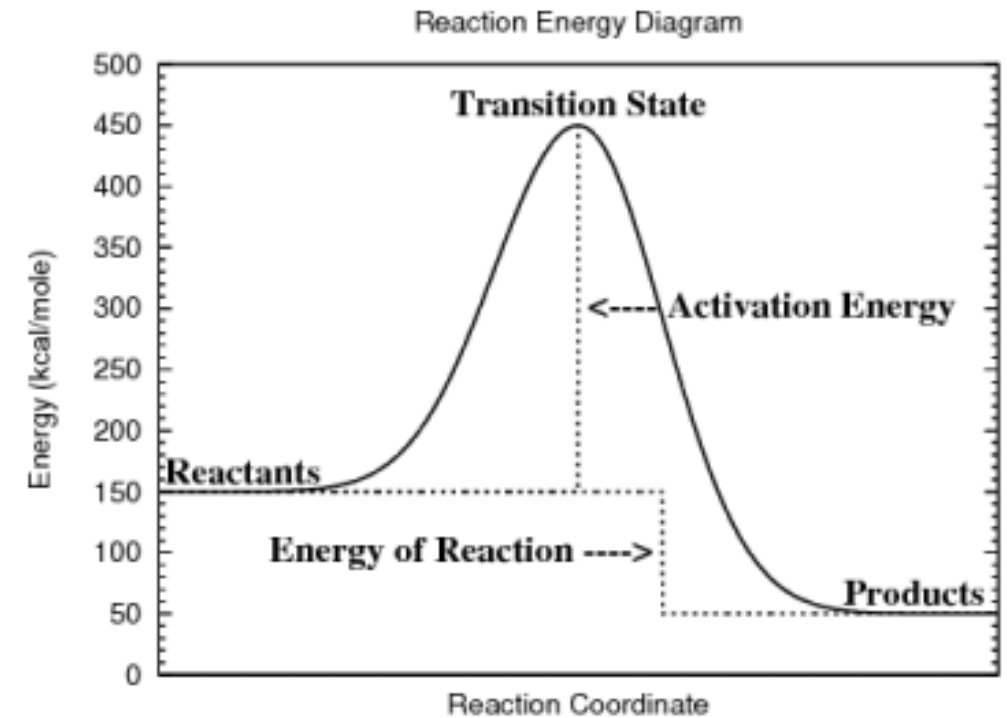
Nanočástice železa
mg, UPOL, 2010+



Iron Pillar of Delhi
6 t, Indie, 400 n.l.

Rychlost chemické reakce

- Reaktant $\rightleftharpoons$ Produkt
- Náhodnost reakce
 - ~ms až roky
- Rare event - vznik/zánik vazeb
 - ~1 - 10 fs





Univerzita Palackého
v Olomouci

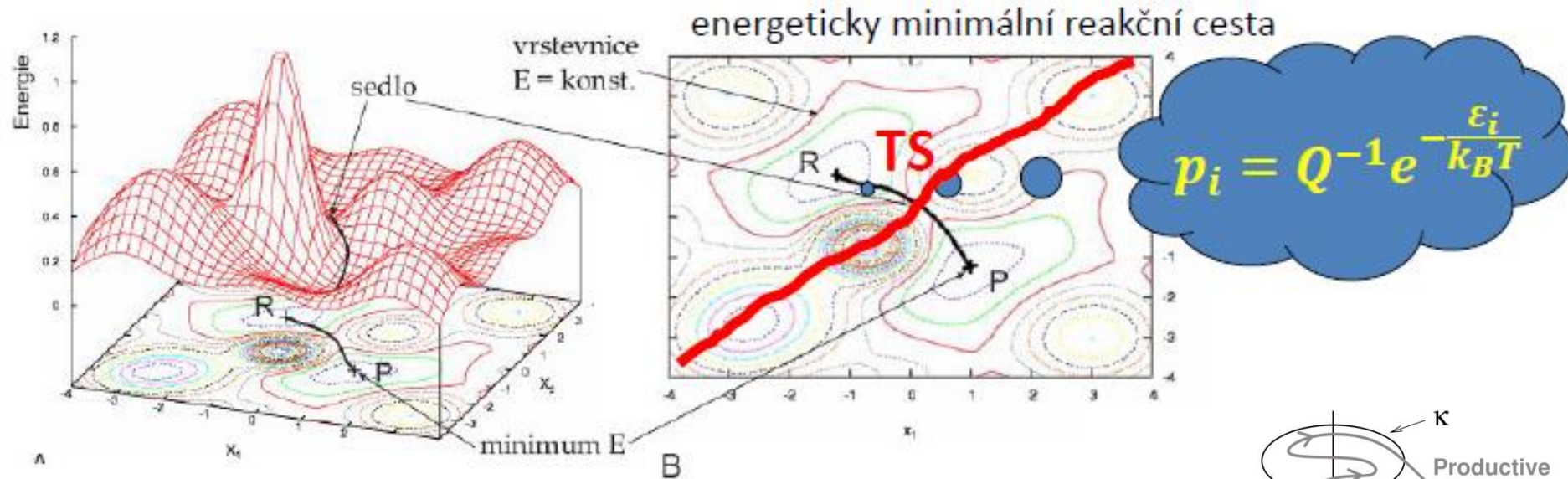


KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

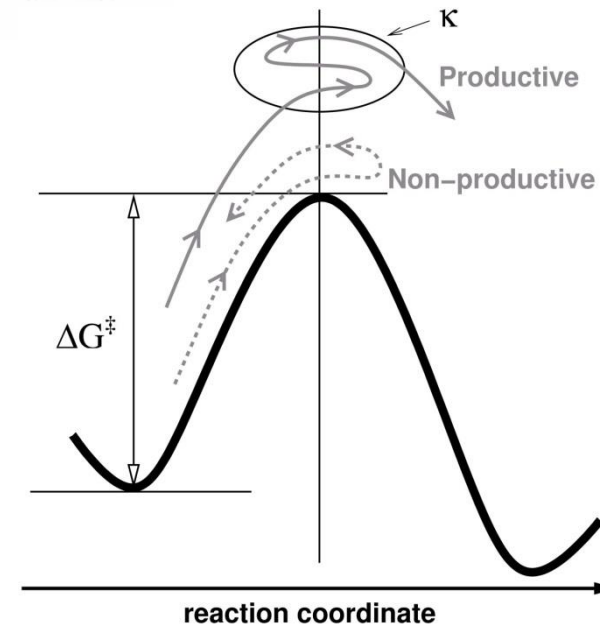
Tranzitní stav

(Hyper)Plocha potenciální energie a reakční koordináta

Teorie tranzitního stavu



- Molekuly stojící na dělicí ploše a mířící do P skončí v P
- Neuvažujeme recrossing a tunelování
- Za čas dt zreaguje dn molekul $\rightarrow$ pravděpodobnost reakce
- $dn = -k \cdot n \cdot dt$



Arheniova vz Eyringova rovnice

$$dn = -k \cdot n \cdot dt$$

- **Arheniova** rovnice
 - Teorie účinné srážky

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

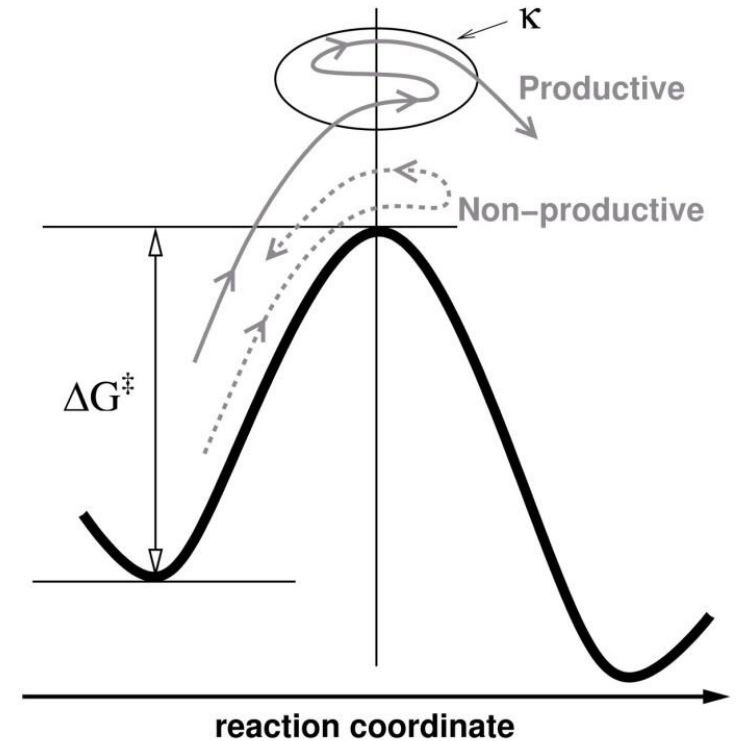
$$k = \left(\frac{k_B T}{h} \right) e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

- **Eyringova** rovnice

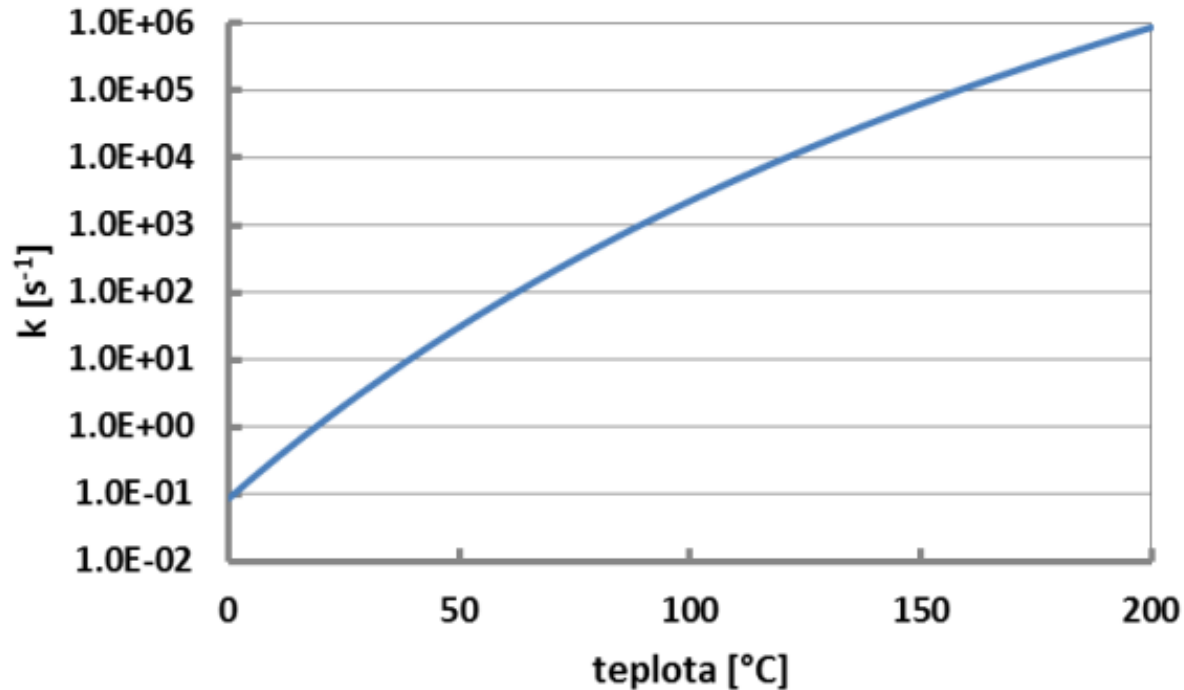
$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

$$k = \left(\frac{k_B T}{h} \right) e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

Diagram illustrating the Eyring equation with two thought bubbles: a blue bubble on the left labeled "vliv enthalpie (energie)" pointing to the $e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$ term, and a green bubble on the right labeled "vliv entropie" pointing to the $e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$ term.



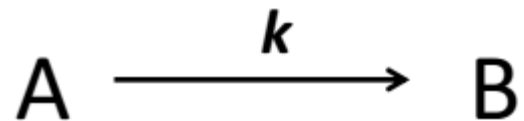
Vliv teploty na rychlost reakce



$$k = \left(\frac{k_B T}{h} \right) e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

- Empirické pravidlo:
 - Cca co 10°C se rychlost reakce zvětší 2x

Teorie tranzitního stavu – dopředná reakce



$$\frac{dn_A}{dt} = -\frac{dn_B}{dt} = -k \cdot n_A$$

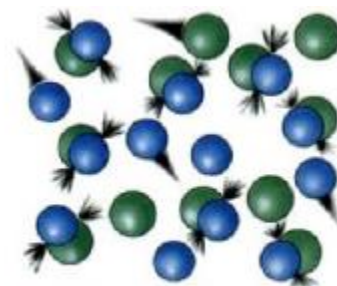
$$dn_A = -k \cdot n_A \cdot dt$$

$$\int_{n_{A0}}^{n_A} \frac{dn_A}{n_A} = -k \int_0^t dt$$

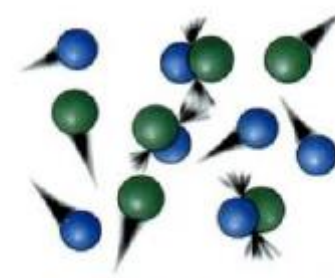
$$\ln \frac{n_A}{n_{A0}} = -k \cdot t$$

$$n_A = n_{A0} e^{-kt} \quad c_A = c_{A0} e^{-kt}$$

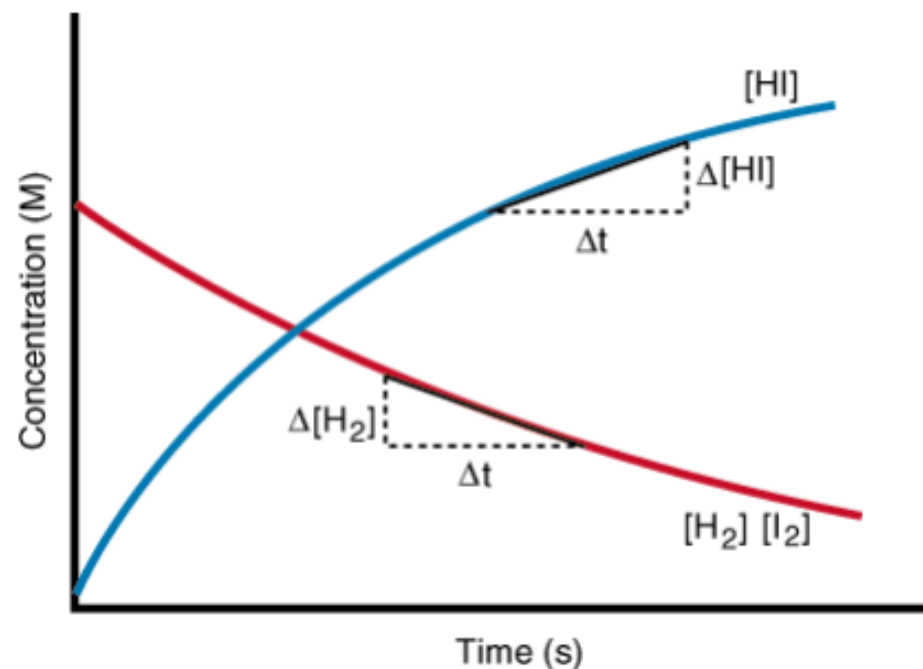
$$c_B = 1 - c_{A,0} e^{-kt}$$



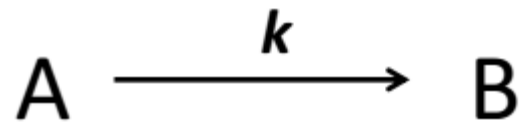
High concentration = More collisions



Low concentration = Few collisions



Teorie tranzitního stavu – dopředná reakce



$$\frac{dn_A}{dt} = -\frac{dn_B}{dt} = -k \cdot n_A$$

$$dn_A = -k \cdot n_A \cdot dt$$

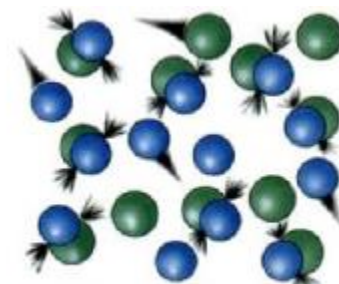
$$\int_{n_{A0}}^{n_A} \frac{dn_A}{n_A} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{n_A}{n_{A0}} = -k \cdot t$$

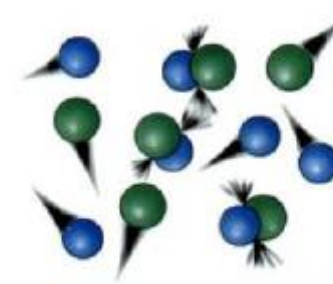
$$n_A = n_{A0} e^{-kt}$$

$$c_A = c_{A0} e^{-kt}$$

$$c_B = 1 - c_{A,0} e^{-kt}$$



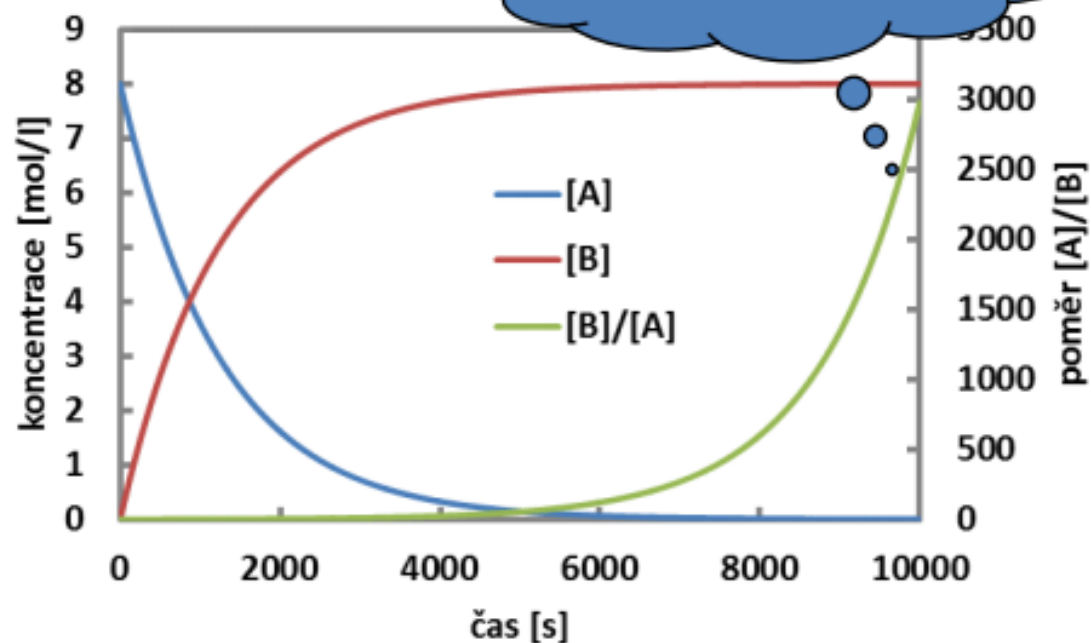
High concentration = More collisions



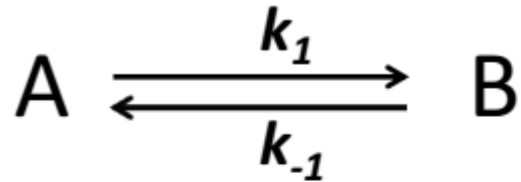
Low concentration = Few collisions

(k)

Není v rovnováze

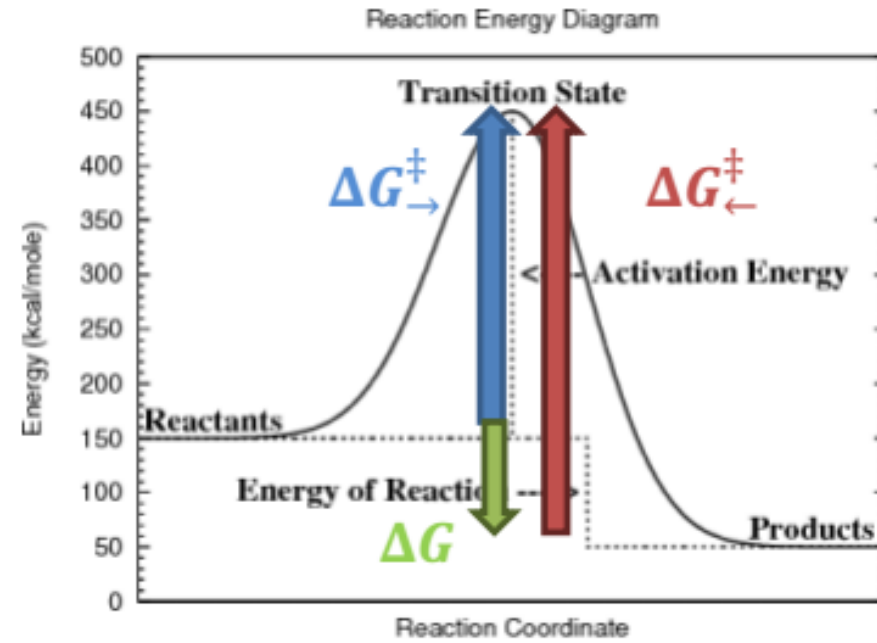
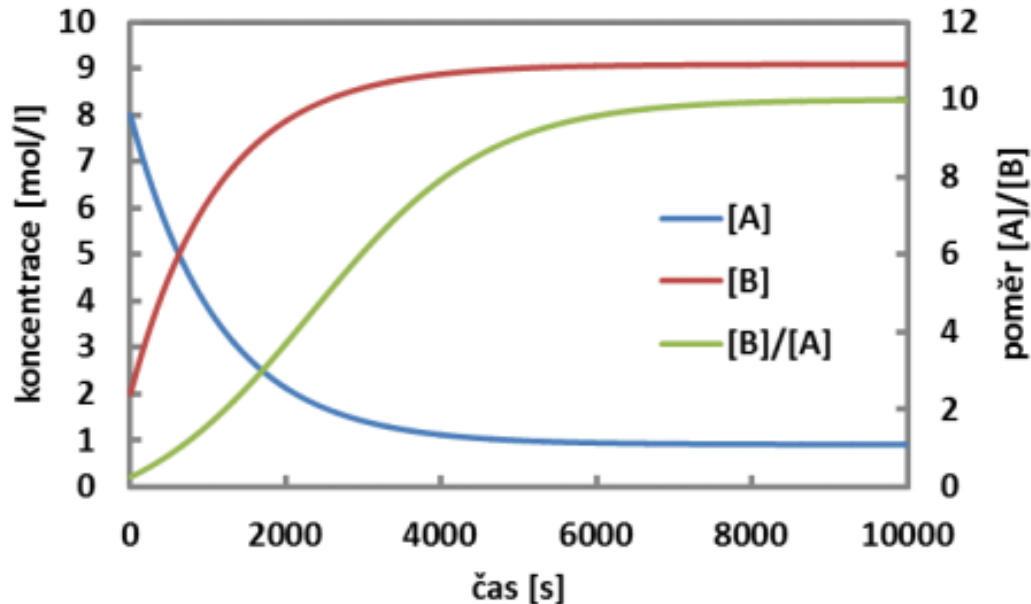


Teorie tranzitního stavu - zvratná reakce



$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 \cdot c_A + k_{-1} \cdot c_B$$

$$\frac{dc_B}{dt} = +k_1 \cdot c_A - k_{-1} \cdot c_B$$



$$k_1 = \left(\frac{k_B T}{h} \right) e^{-\frac{\Delta G_{\rightarrow}^{\ddagger}}{RT}}$$

$$k_{-1} = \left(\frac{k_B T}{h} \right) e^{-\frac{\Delta G_{\leftarrow}^{\ddagger}}{RT}}$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{c_B(t)}{c_A(t)} = K = \frac{k_1}{k_{-1}} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

Vztah mezi
rovnováhou a
rychlostmi reakcí



Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Řády reakcí

Typické případy kinetických rovnic

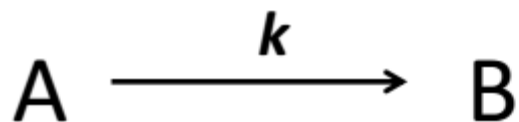
Molekularita a Řád reakce

- **Molekularita reakce** – počet molekul v reakci
 - **Monomolekulární** – rozpady, přesmyky
 - **Bimolekulární** – většina reakcí
 - **Trimolekulární** – vzácně, např. reakce NO_x

$$\frac{dn_P}{dt} = k \cdot n_A^{a'} n_B^{b'} \qquad aA + bB \rightleftharpoons P$$

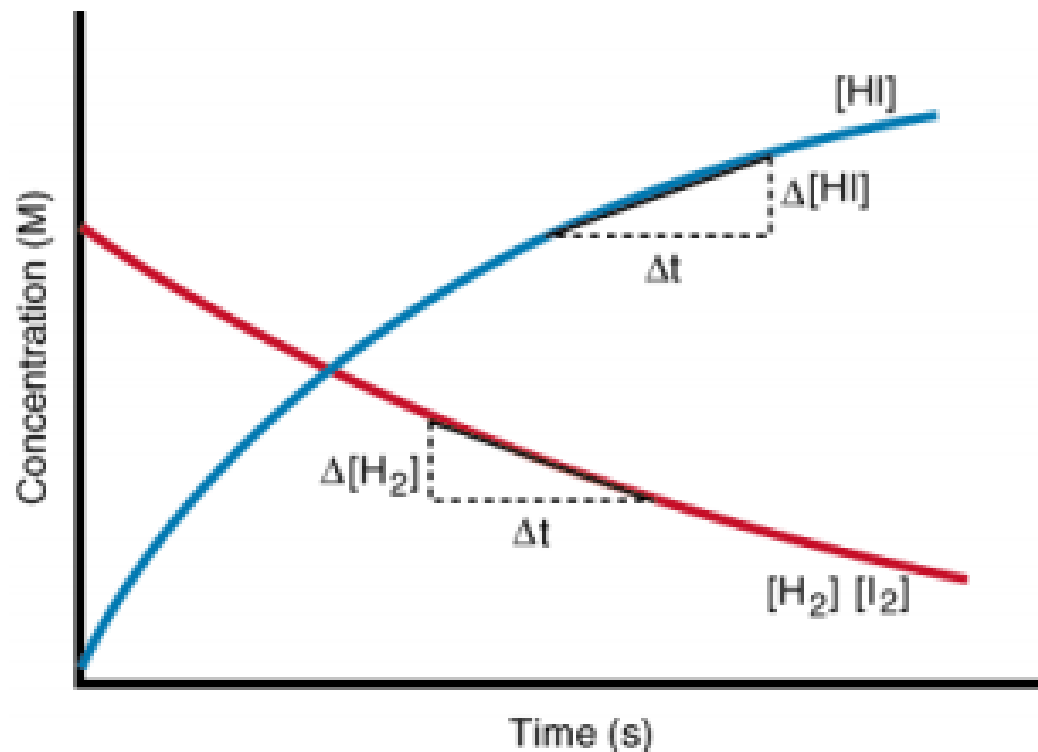
- **Řád reakce** - $a' + b'$
 - nemusí nutně odpovídat stechiometrickým koef.
 - Nemusí být nutně celá čísla

Reakce 1. řádu



$$\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = -k \cdot c_A$$

$$c_A = c_{A0} e^{-kt}$$



Reakce pseudo-prvního řádu

Jedna složka v nadbytku – relativně „skoro neubývá“



$$\frac{dc_P}{dt} = k \cdot c_A \cdot c_B$$

$$c_B \gg c_A \Rightarrow k' = k \cdot c_B$$

$$\frac{dc_P}{dt} = k' \cdot c_A$$

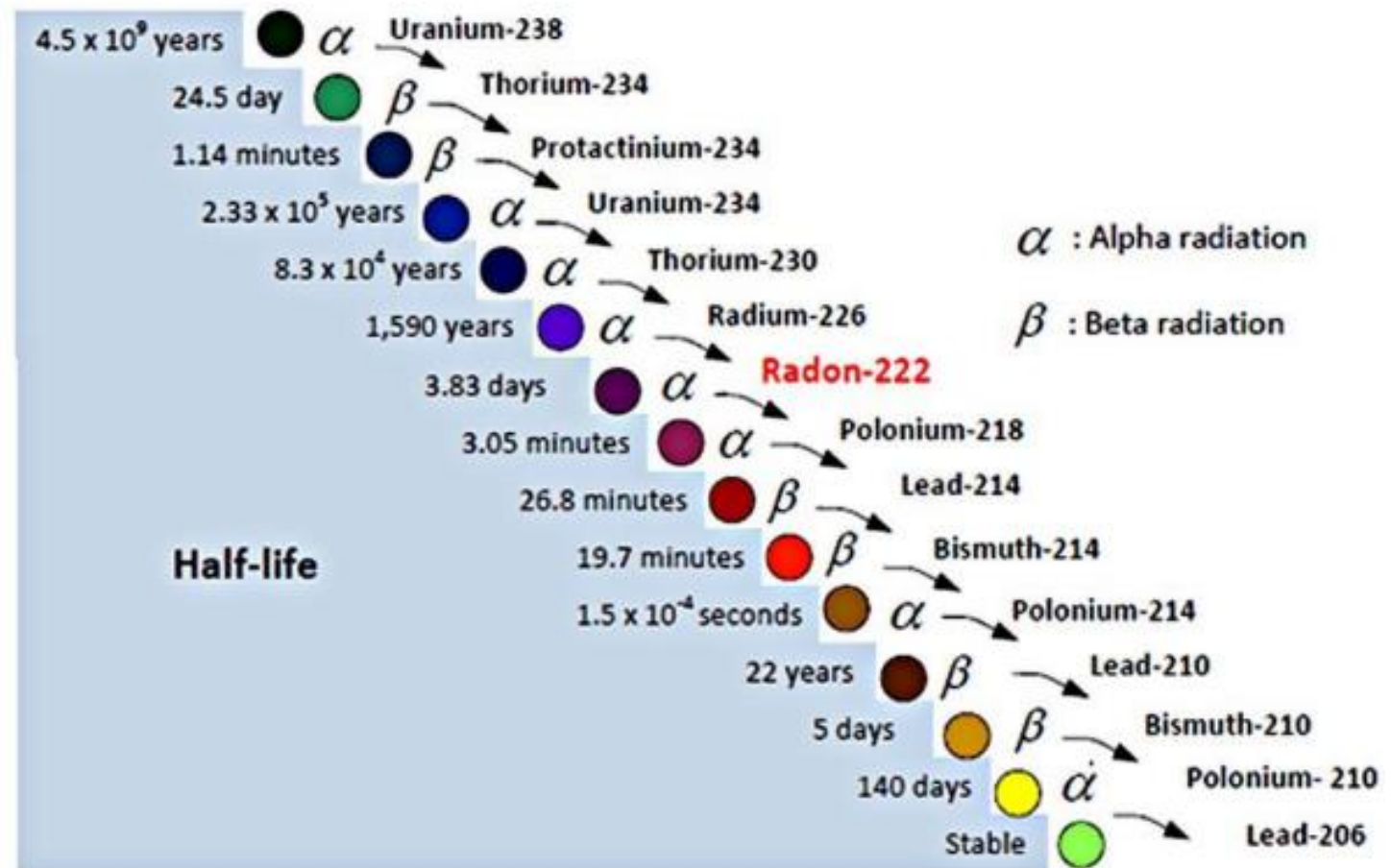
Poločas reakce

- Čas, za který zreaguje polovina látky
 - typicky radioaktivní reakce

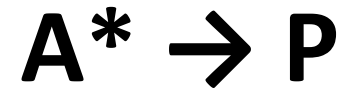
$$n_A = n_{A0}e^{-kt}$$

$$\frac{n_{A0}}{2} = n_{A0}e^{-kT_{1/2}}$$

$$\lambda = \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$



Reakce 0. řádu

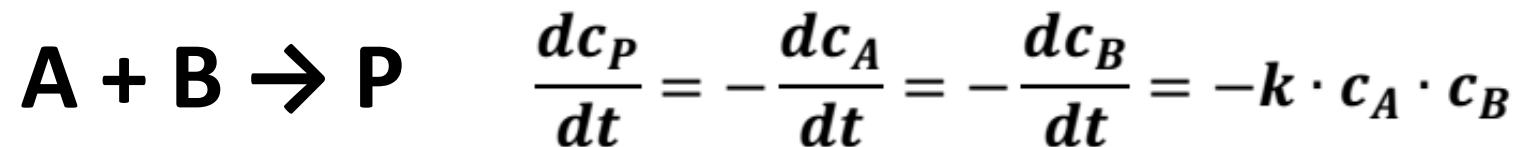


- nejčastěji tzv. pseudonultý řád
 - např. odbourávání alkoholu

$$\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = -k$$

$$c_A = c_{A,0} - kt$$

Reakce 2. řádu



$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (c_{A0} - x) \cdot (c_{B0} - x)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(c_{A0} - x) \cdot (c_{B0} - x)} = \int_0^t k \cdot dt$$

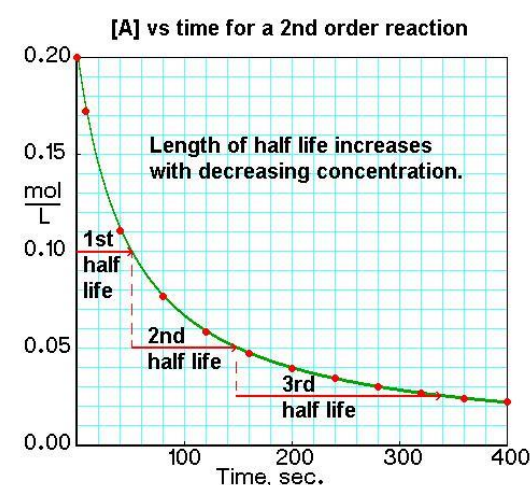
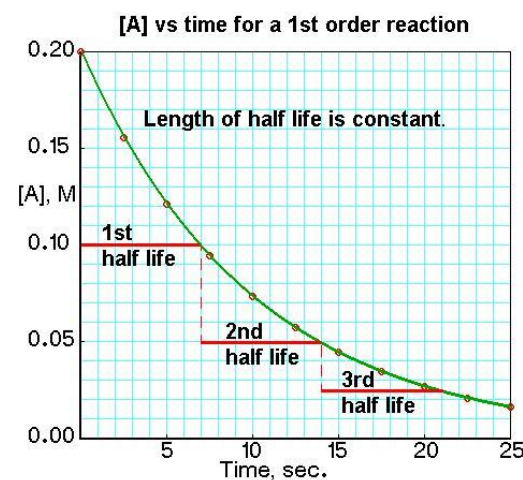
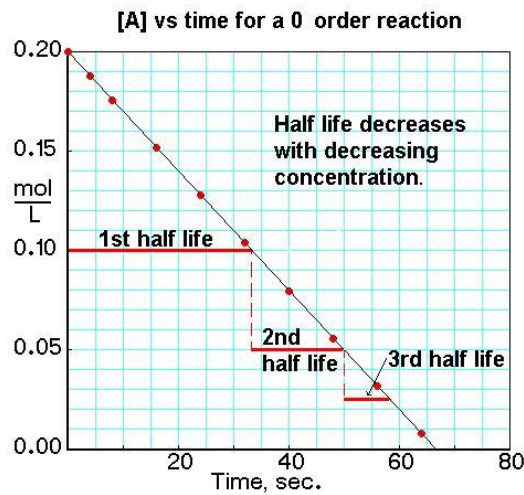
$$\frac{1}{c_{A0} - c_{B0}} \ln \frac{c_{B0}(c_{A0} - x)}{c_{A0}(c_{B0} - x)} = kt$$

$$c_{B0} \gg c_{A0}$$

Pseudo-prvního řádu

Srovnání rovnic řádů reakcí

Řád	0. řád	1. řád	2. řád
Diferenciální forma	$\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = -k$	$\frac{dc_A}{dt} = -k[A]$	$\frac{dc_A}{dt} = -k[A]^2$
Integrální forma	$c_A = c_{A,0} - kt$	$c_A = c_{A,0}e^{-kt}$	$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{A,0}} + kt$
Poločas	$\tau = \frac{c_{A,0}}{2k}$	$\tau = \frac{\ln 2}{k}$	$\tau = \frac{1}{kc_{A,0}}$
Jednotka	$[\text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}]$	$[\text{s}^{-1}]$	$[\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}]$





Univerzita Palackého
v Olomouci



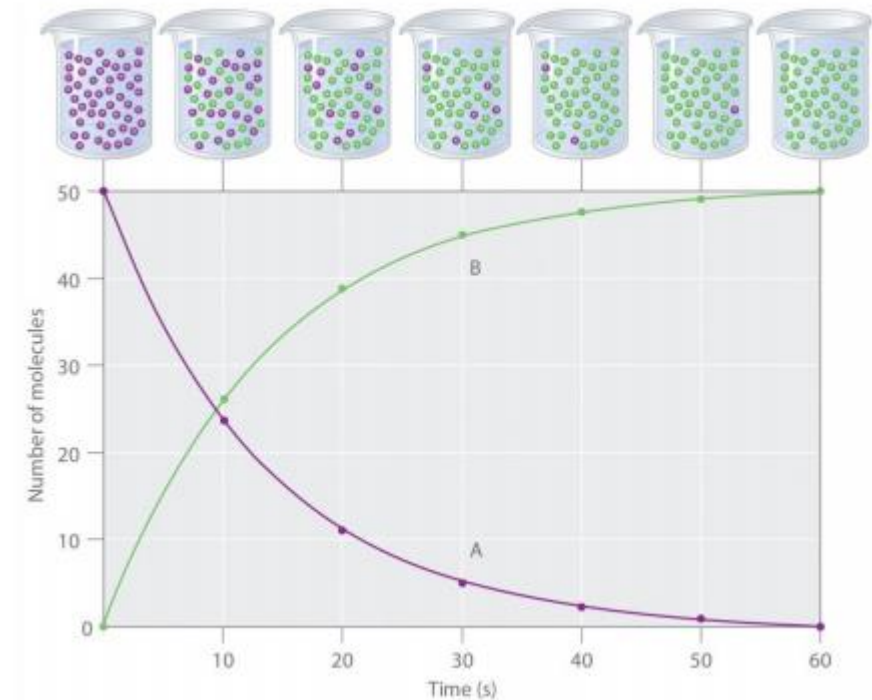
KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Měření kinetiky reakce

Způsoby měření reakcí

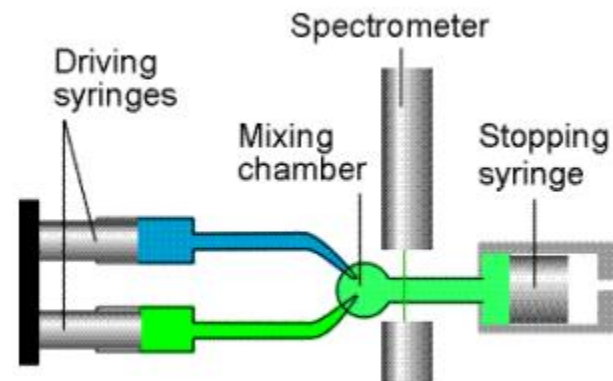
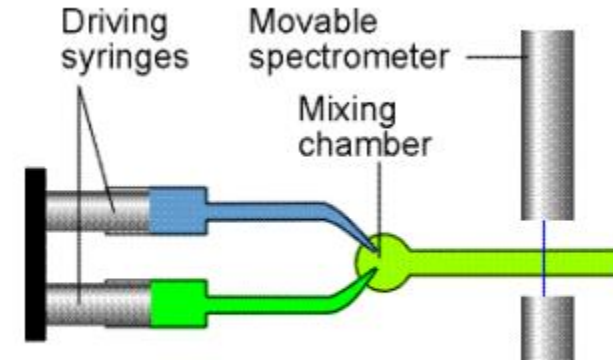
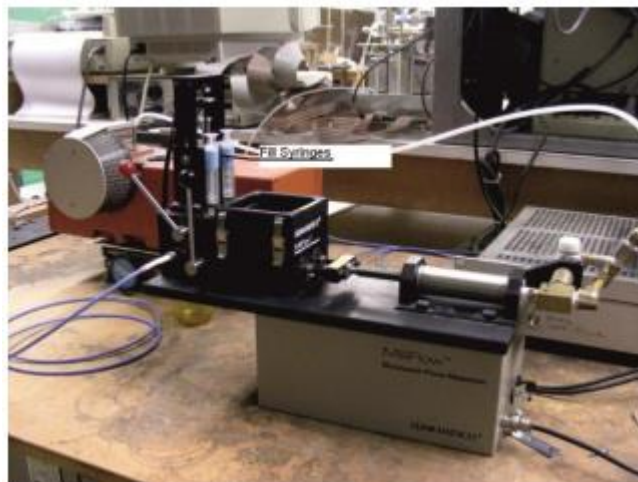
Měření signálu z reakce

- Sledování průběhu reakce
 - Pomalé a velmi pomalé reakce
- Měření signálu
 - Spektrofotometricky
 - absorpce/emise
 - UV-Vis, IČ,...
 - Elektrochemicky
 - pH
 - vodivost



Měření toku

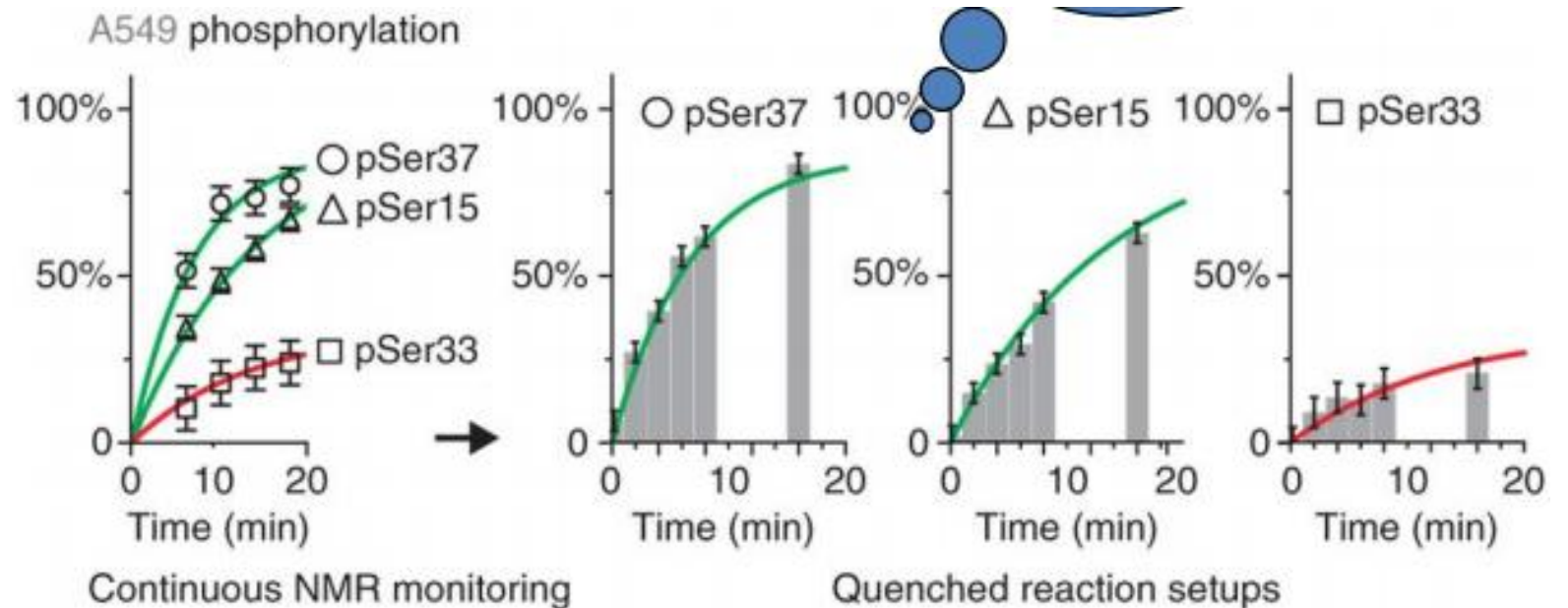
- Rychlé a velmi rychlé reakce
 - Flow (průtokové) metody
- Stopped-flow metody



Metoda zastavení reakce

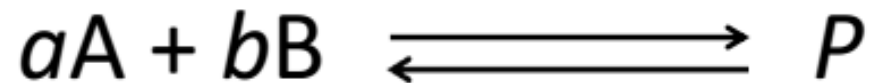
- „quenched reaction“
 - Jednodušší měření
 - Vhodné pro velmi pomalé reakce

- Zastavení reakce
 - Přidání inhibitoru
 - zamrazení



Měření řádu reakce

$$\frac{dc_P}{dt} = k \cdot c_A^{a'} c_B^{b'}$$



- Celkový řád reakce **$a' + b'$**
 - Nemusí nutně odpovídat stechiometrickým koeficientům
 - Nemusí být nutně celá čísla
- Oswaldova metoda měření řádu reakce
 - Nadbytek všech složek kromě jedné

$$\frac{dc_P}{dt} = k' \cdot c_A^{a'}$$



Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Reakční mechanismus

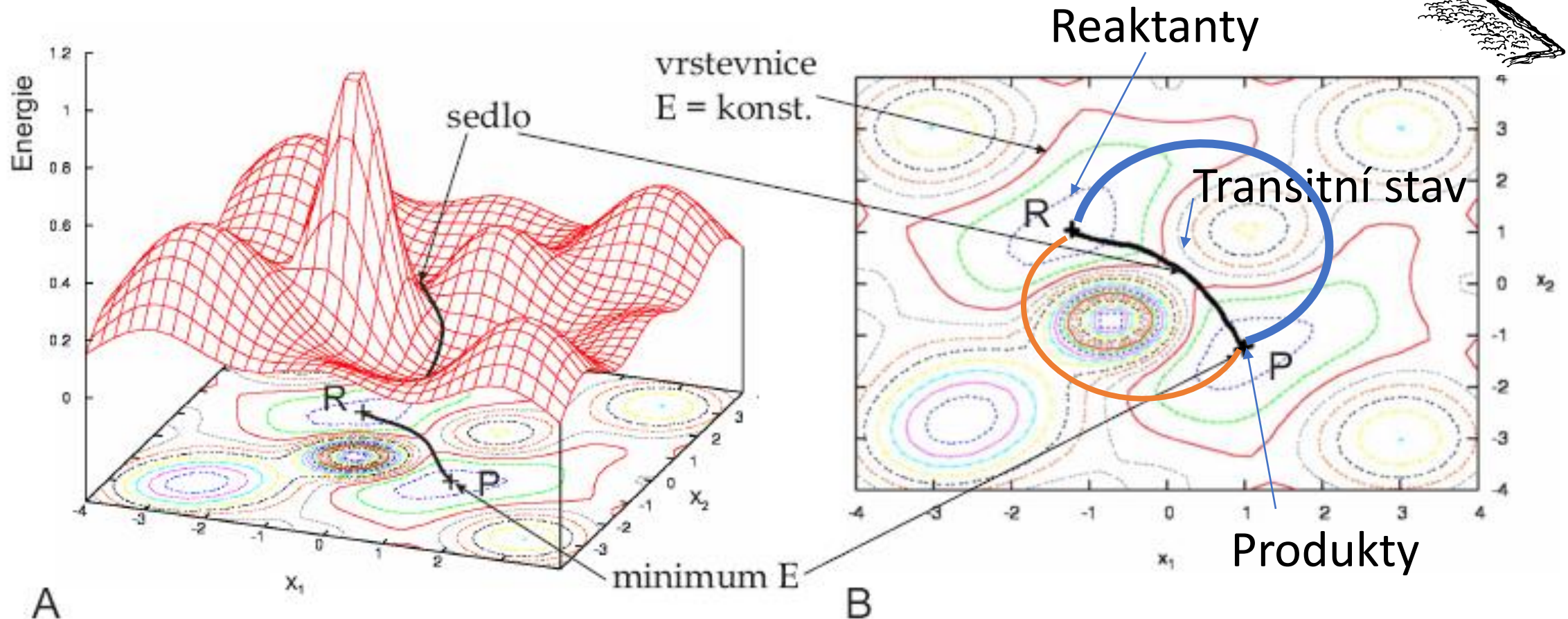
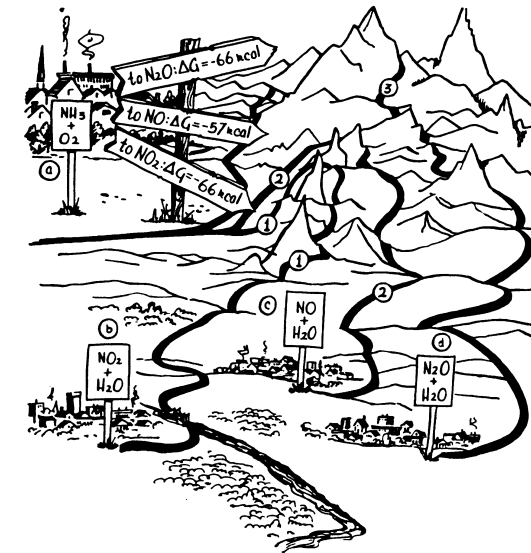
Jak reakce probíhá

Reakční mechanismus na PES

„Chemie – turistika po potenciálních hyperplochách“ –

Pavel Banáš

Reakční mechanismus je pak jako výběr turistické trasy

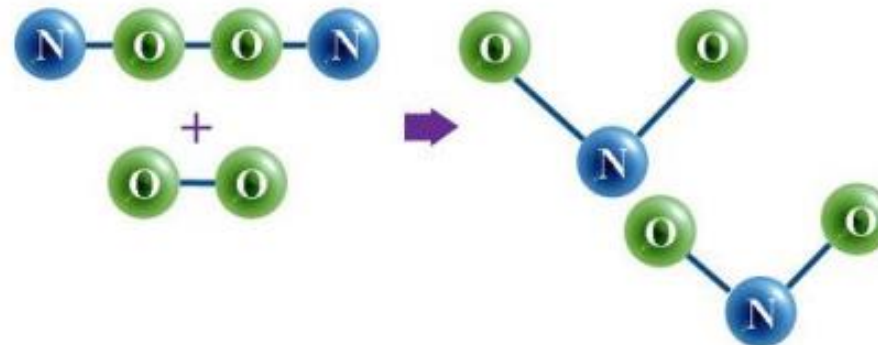
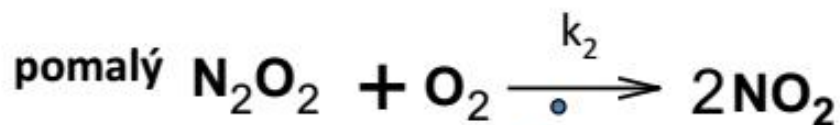
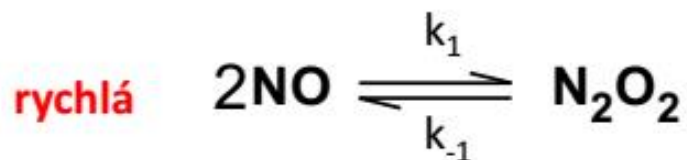


Reakční mechanismus

- Sled dílčích elementárních reakcí

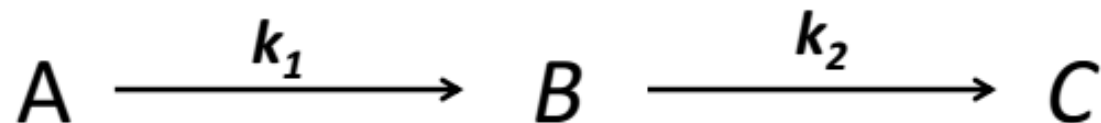


$$k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}$$



**Rychlost
limitující
krok**

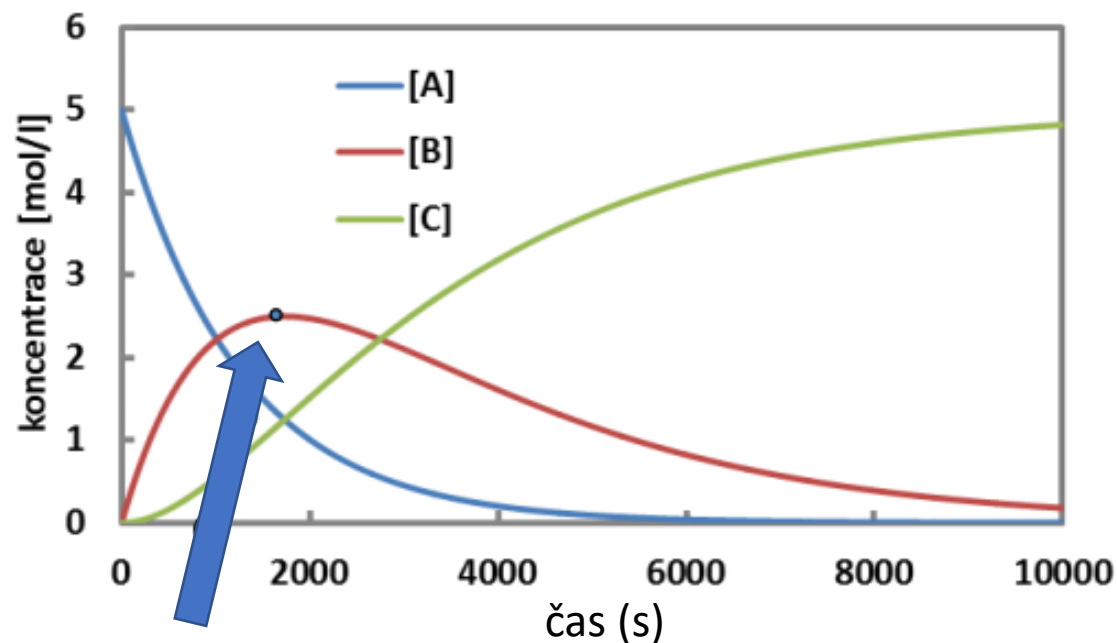
Následné reakce



$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B$$

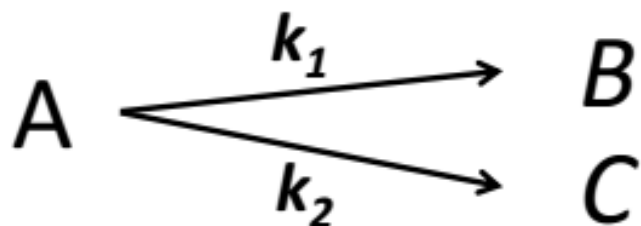
$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B$$



Stacionární stav

- Koncentrace B se v něm nemění

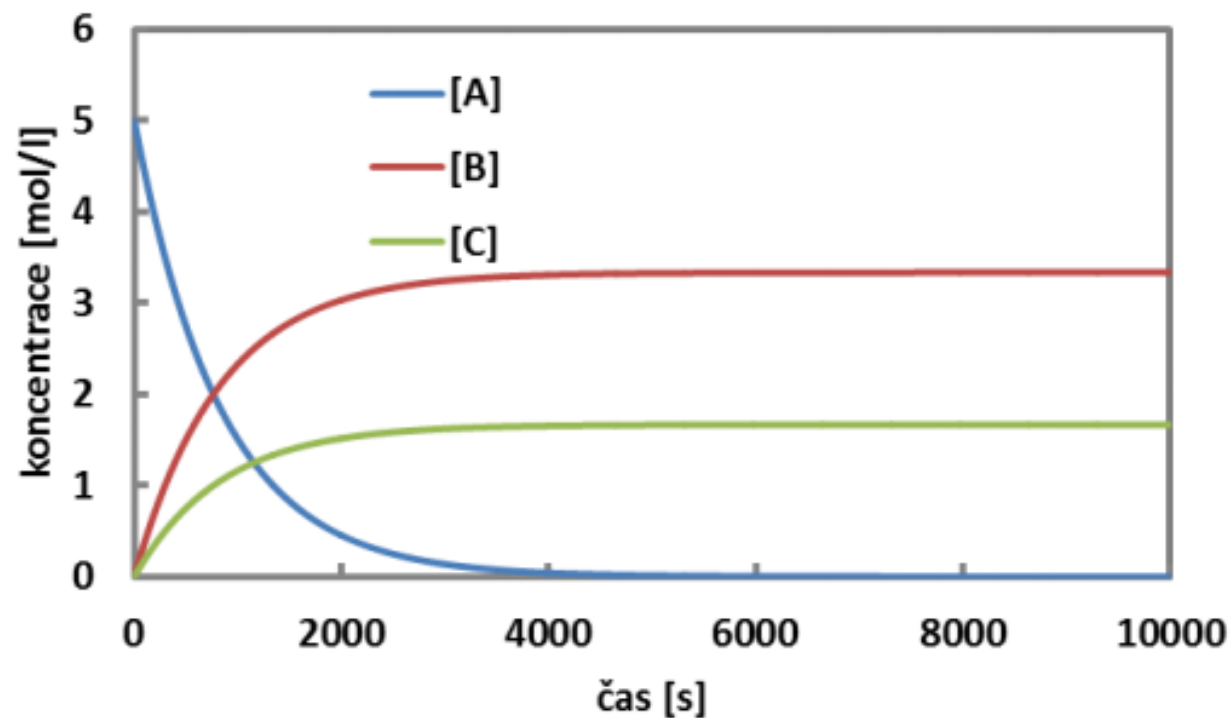
Bočné reakce



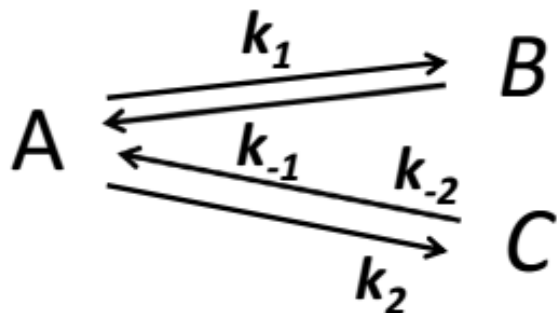
$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A - k_2 c_A$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_A$$



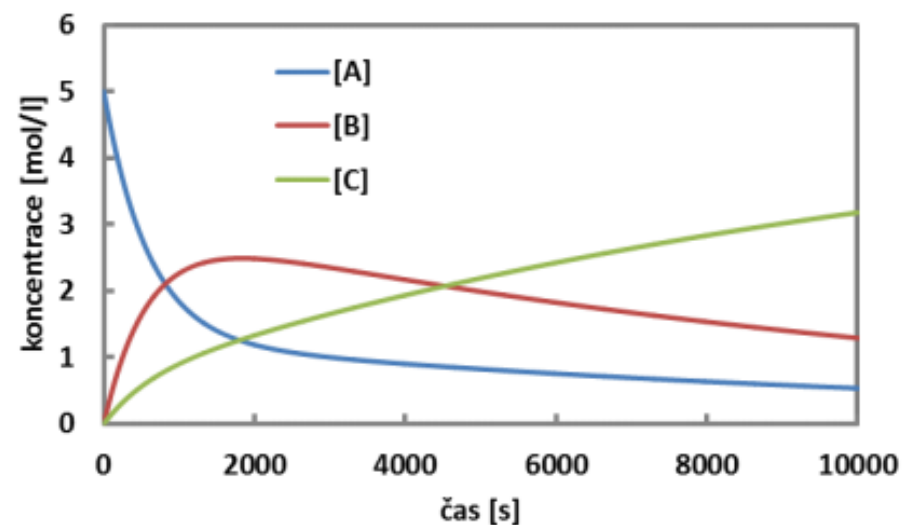
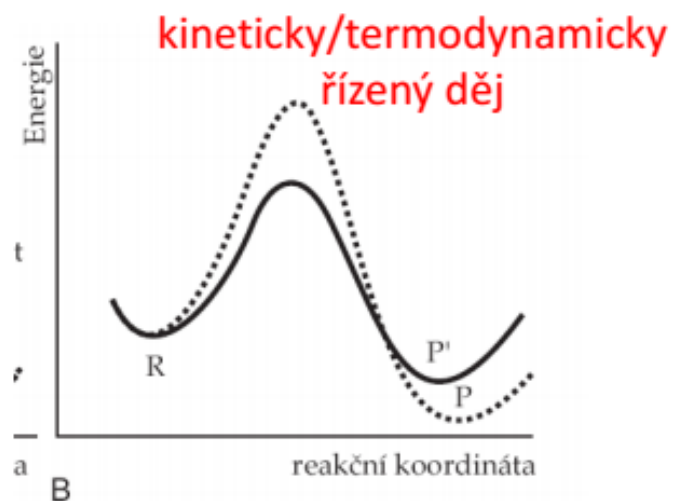
Vratné bočné reakce



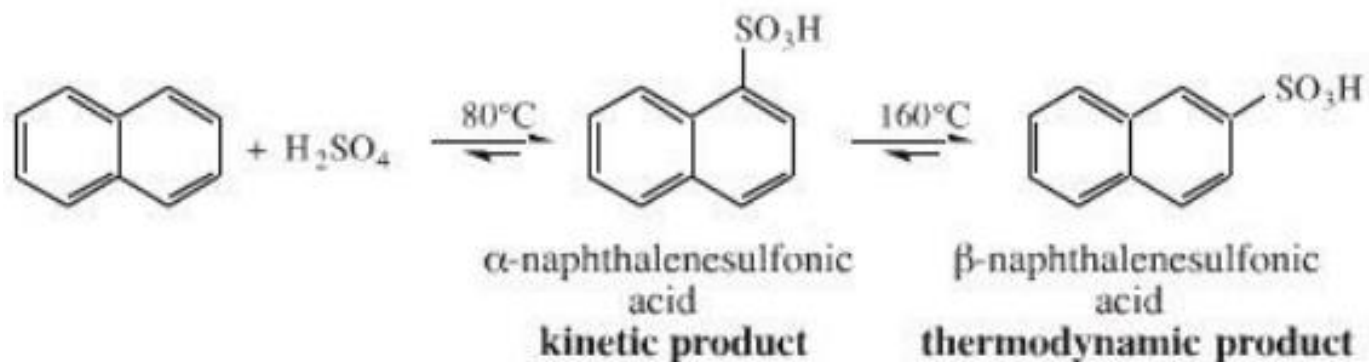
$$\begin{aligned}
 \frac{dc_A}{dt} = & -(k_1 + k_2)c_A \\
 & + k_{-1}c_B \\
 & + k_{-2}c_C
 \end{aligned}$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1c_A - k_{-1}c_B$$

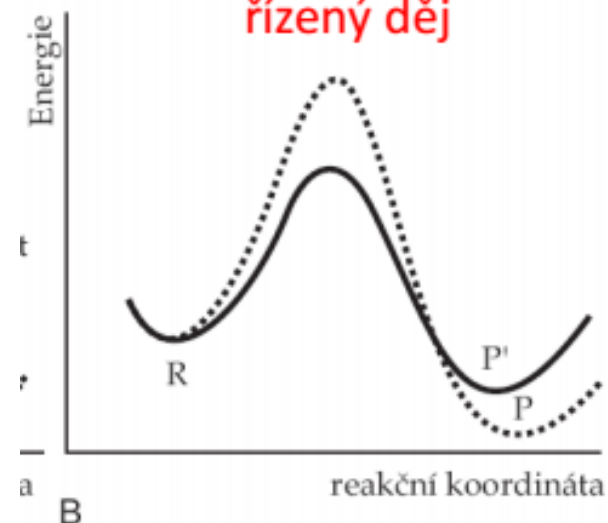
$$\frac{dc_C}{dt} = k_2c_A - k_{-2}c_C$$



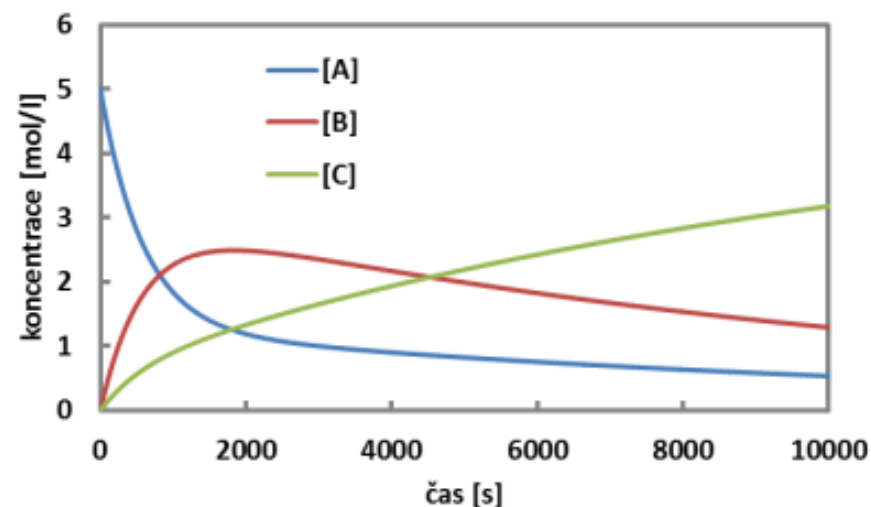
Kineticky vz. Termodynamicky řízené vratné reakce



kineticky/termodynamicky
řízený děj



Teplota [°C]	α -naftolsulfon. kys		Reakční dobu [hod]
	Reakce	rovnováha	
80	96%	3%	>1000
120	95%	5%	500
160	15%	15%	4





Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Speciální typy chemických reakcí

Oscilační reakce

Fotochemie

Briggs–Rauscherova oscilační reakce

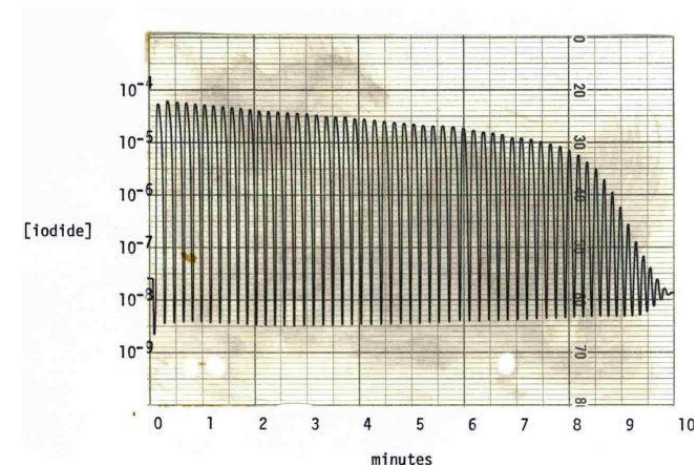
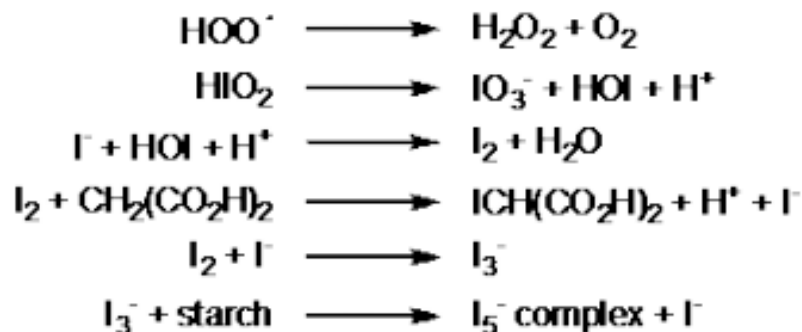
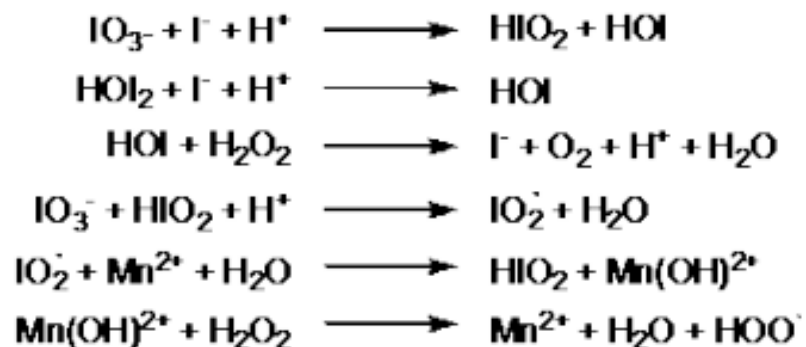
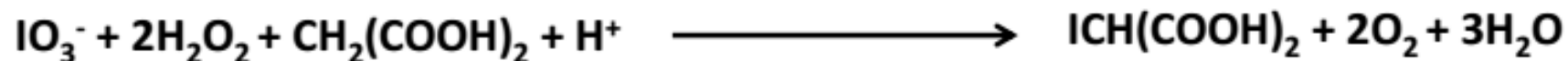
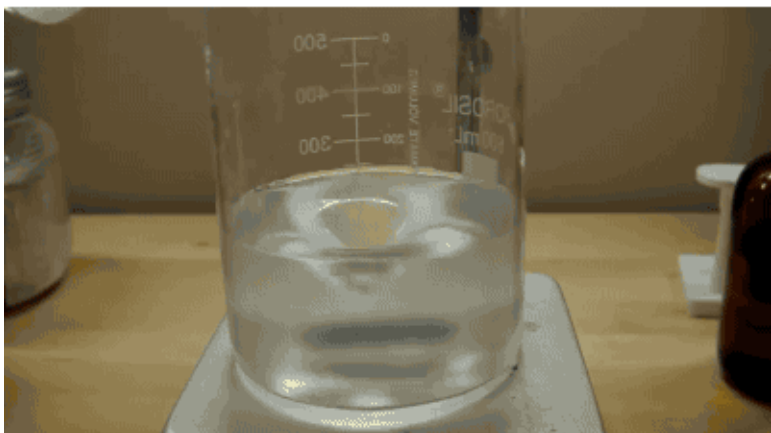


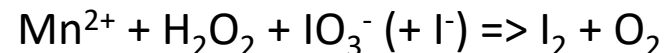
Figure . Oscillations produced by a solution of 0.050M potassium iodate, 0.038M malonic acid, 0.0050M manganese II sulfate, 0.88M hydrogen peroxide, 0.035M perchloric acid and 0.01% starch.



A ("non-radical process"): slow (high conc.)



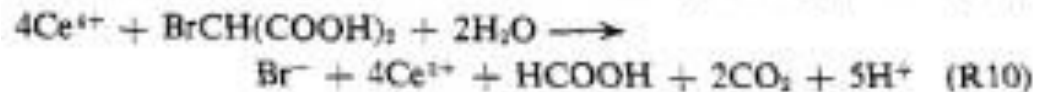
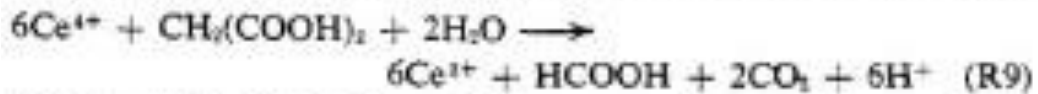
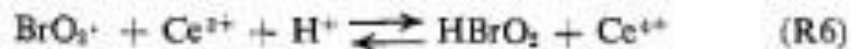
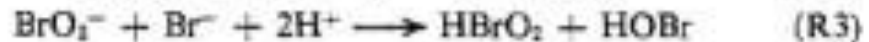
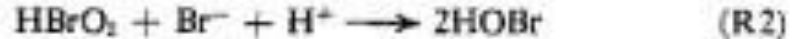
B ("radical process"): fast auto-catalytic (low conc.)



Belousov-Zhabotinsky oscilační reakce

Mechanism of the Oscillating Reaction

Component Processes. As a result of the evidence discussed above, we propose that the mechanism of the oscillating reaction can be described by ten processes, each of which is elementary or at least has clearly defined kinetics. Unless a double arrow is included in an equation, the process may be regarded as virtually irreversible under our conditions.

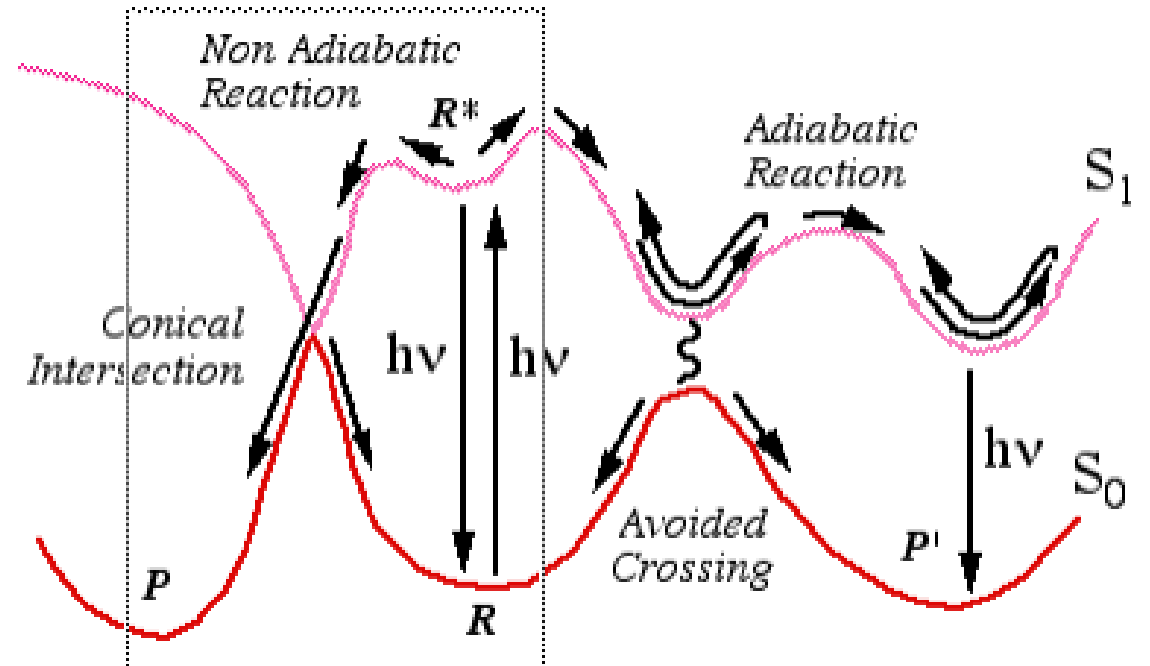
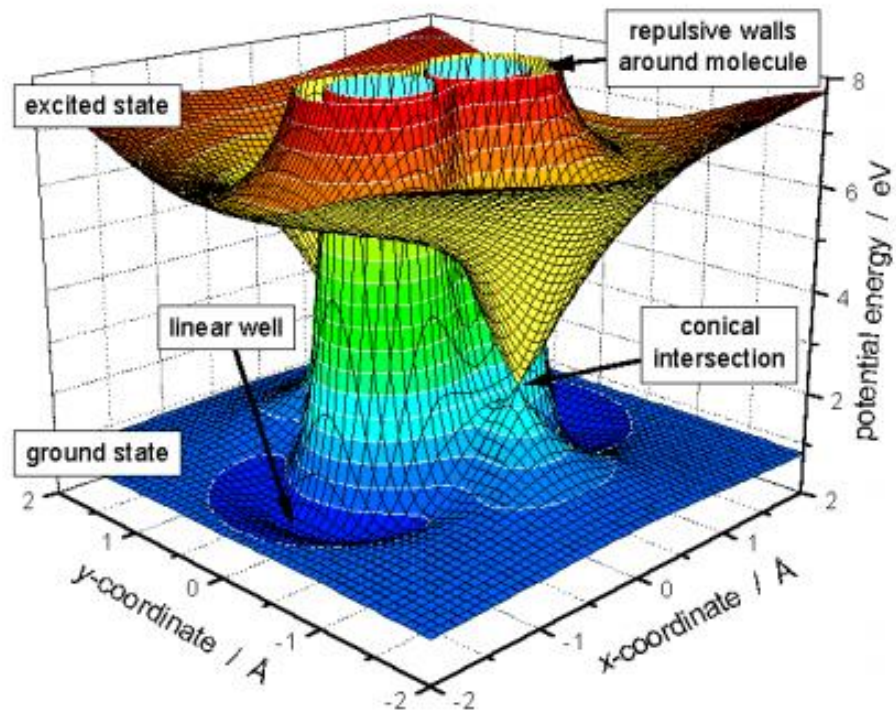


process A: $\rightarrow \text{Br}_2$ (red)

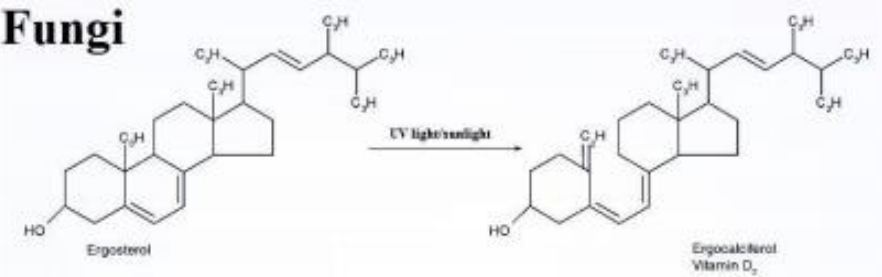
process B: $\text{Br}_2 \rightarrow \text{Br}^-$ (white)



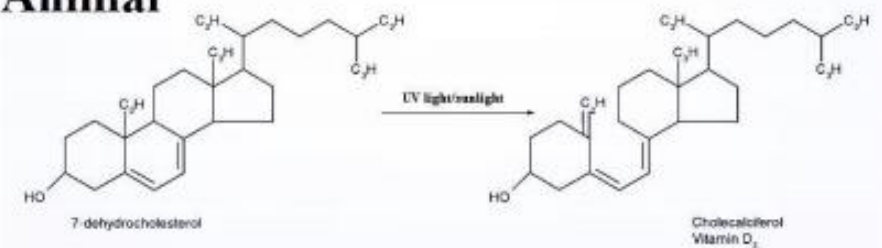
Fotochemické reakce



Fungi

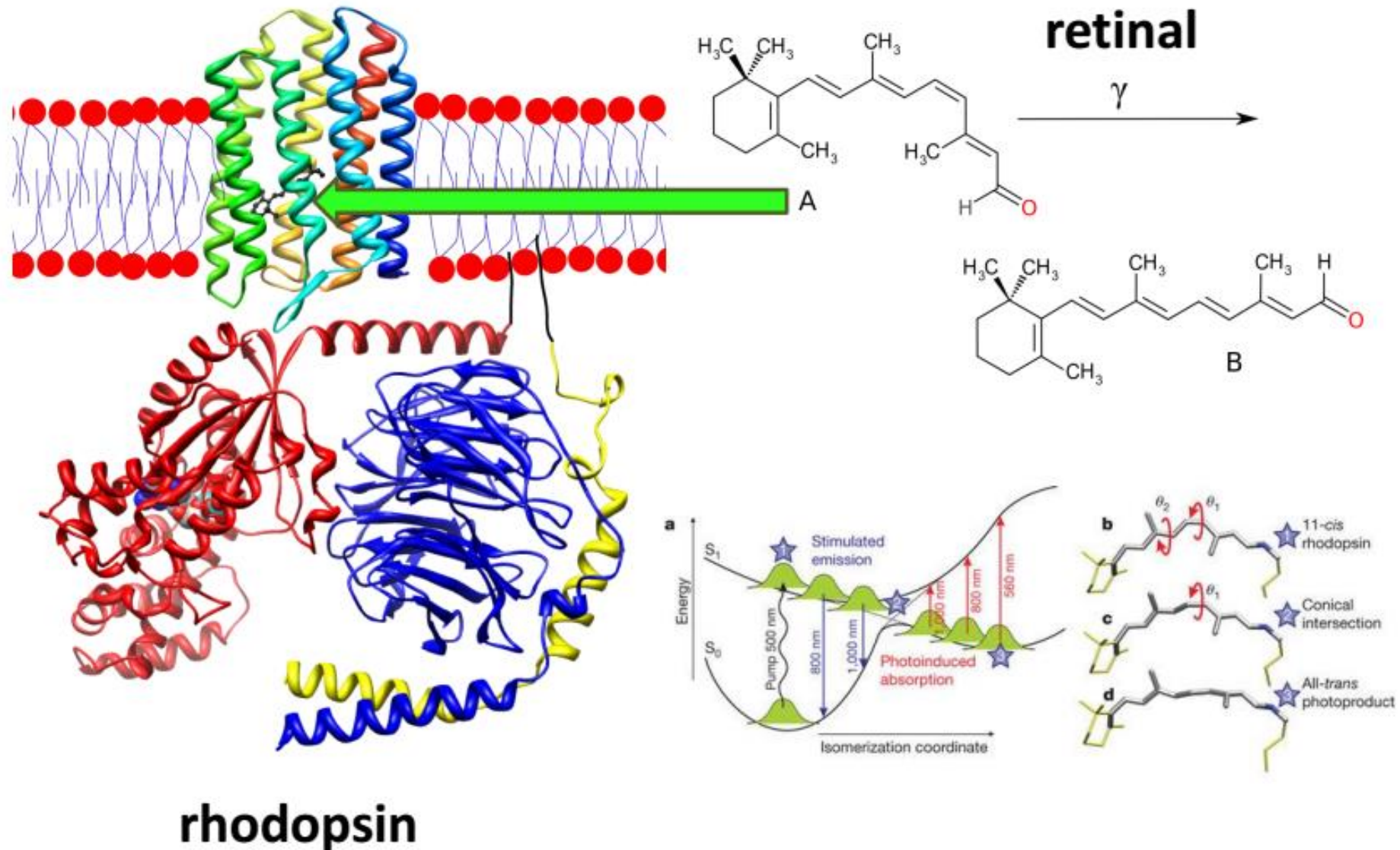


Animal



Plants do not directly synthesize vitamin D, lacking the necessary precursors.

Fotochemické reakce – vidění





Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Katalýza

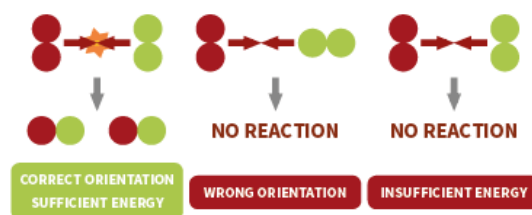
Jak urychlit chemické reakce

Jak urychlit chemické reakce?

MAKING CHEMICAL REACTIONS HAPPEN FASTER

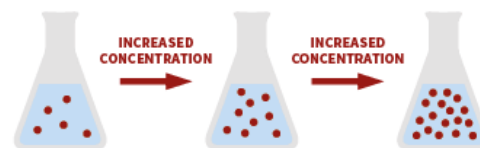
There are a number of different things that we can change to make a chemical reaction faster. Here, we explain the concept of collision theory, and how it can be used to explain the effects of five different factors on the rate of a chemical reaction.

COLLISION THEORY



Collision theory states that, for a reaction to occur, particles must collide with the correct orientation and with sufficient energy for a reaction to occur. Different factors affect the rate of the reaction by affecting the frequency of particle collisions, and/or the proportion of collisions that have enough energy to react.

INCREASE CONCENTRATION OF REACTANTS

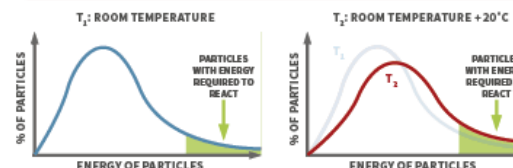


↑ **FREQUENCY OF COLLISIONS**

– **% SUCCESSFUL COLLISIONS**

Increasing the concentration of reactants in solution increases the rate of reaction as there are a greater number of particles available to react. This increases the frequency of collisions between particles.

INCREASE TEMPERATURE OF REACTION



↑ **FREQUENCY OF COLLISIONS**

↑ **% SUCCESSFUL COLLISIONS**

Increasing the temperature increases the kinetic energy of particles. This increases the frequency of particle collisions, and a greater proportion of collisions will have the energy required to react.

INCREASE SURFACE AREA OF REACTANTS



↑ **FREQUENCY OF COLLISIONS**

– **% SUCCESSFUL COLLISIONS**

Increasing the surface area of solid reactants increases the number of particles that are exposed and available to react, and as a consequence this increases the frequency of particle collisions, increasing rate.

INCREASE PRESSURE OF REACTION

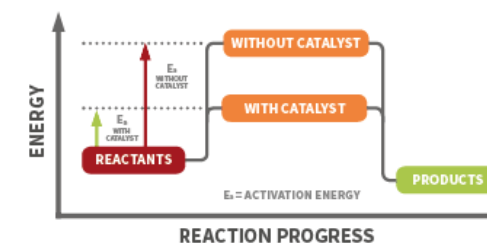


↑ **FREQUENCY OF COLLISIONS**

– **% SUCCESSFUL COLLISIONS**

Increasing the pressure of a reaction involving gases forces the gas particles closer together. This will increase the frequency of particle collisions, and therefore increase the rate of reaction.

USE A CATALYST IN THE REACTION

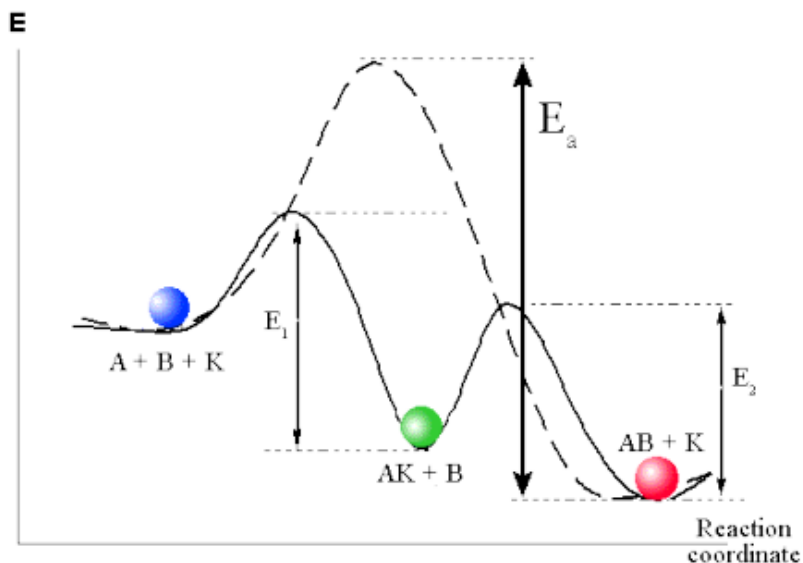


A catalyst provides an alternative route for the reaction, with a lower activation energy. This means that particle collisions need less energy in order for a reaction to occur, increasing the rate of the reaction.



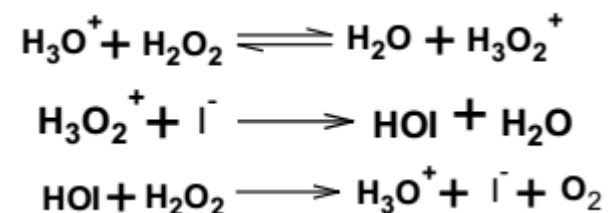
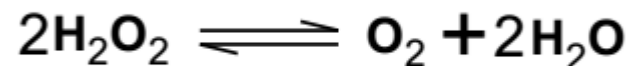
Katalýza

IUPAC: **Catalyst** is a substance that increases the rate of a reaction without modifying the overall standard Gibbs energy change in the reaction; the process is called **catalysis**. The catalyst is **both a reactant and product** of the reaction.



Typy katalýzy

- Homogenní
 - Reakce probíhá v jedné fázi (např. jeden roztok)



- Heterogenní
 - Reakce probíhá na/poblíž fázového rozhraní (adsorbované látky na pevné fázi)
 - Hraje roli i difuze látky k fázovému rozhraní
 - Reakce na zeolitech, oxidech kovů, **nanočástice**

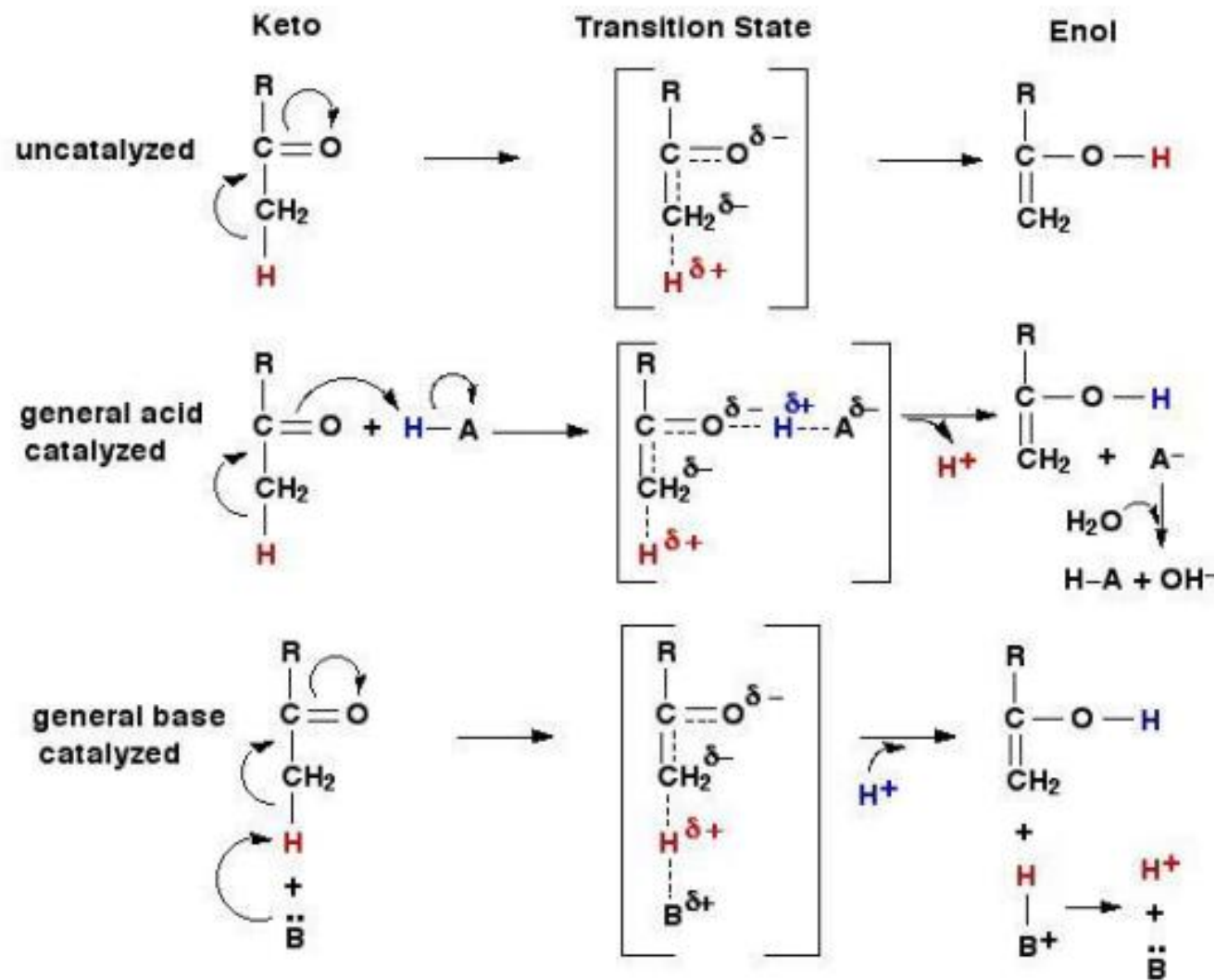
Aktivátor katalytické reakce

IUPAC

The term catalysis is also often used when **the substance is consumed** in the reaction (for example: base-catalysed hydrolysis of esters). Strictly, such a substance should be called an **activator**.

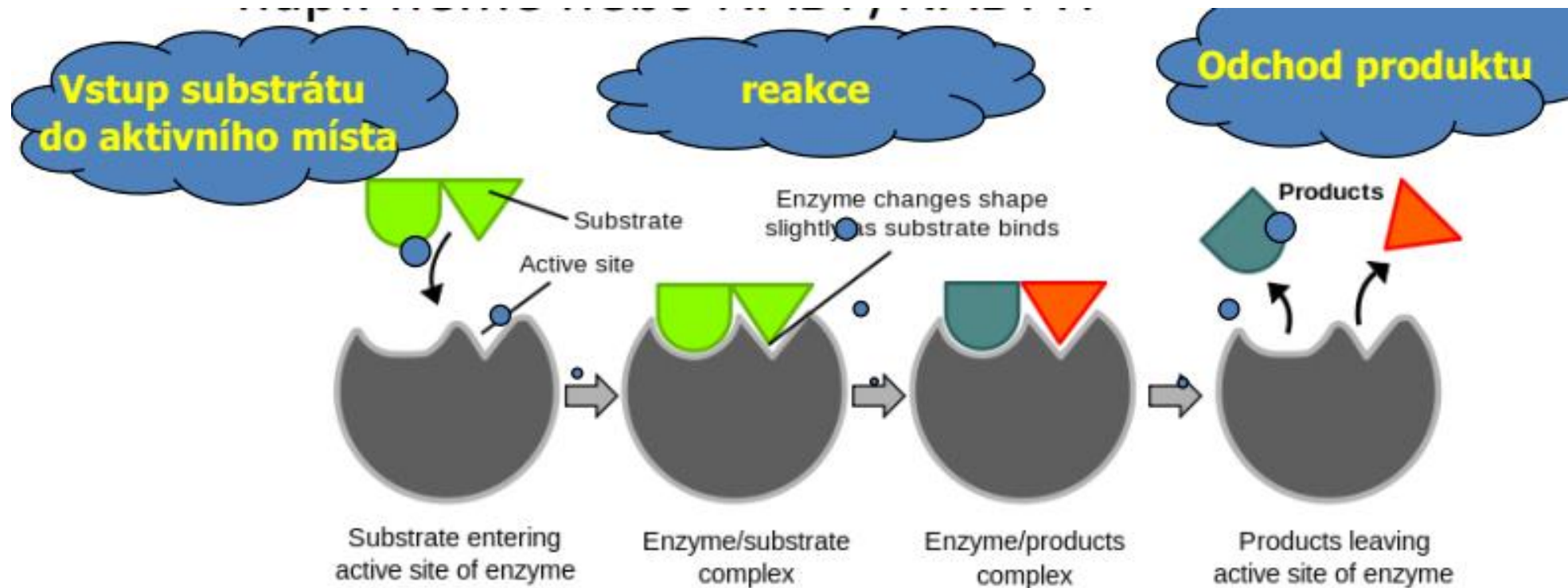
Příklad:

acidobazická katalýza



Enzymatická katalýza

- Katalýza pomocí proteinů
 - Protein
 - Kofaktor – neproteinová skupina v aktivním místě
např. heme nebo NADP/NADPH+



(Enzymová) kinetika Michaelis-Mentenové



Za předpokladu rovnováhy vazby substrátu

$$k_{\text{in}}[\text{E}][\text{S}] = k_{\text{out}}[\text{ES}] \quad [\text{E}] + [\text{ES}] = c_{\text{E}}$$

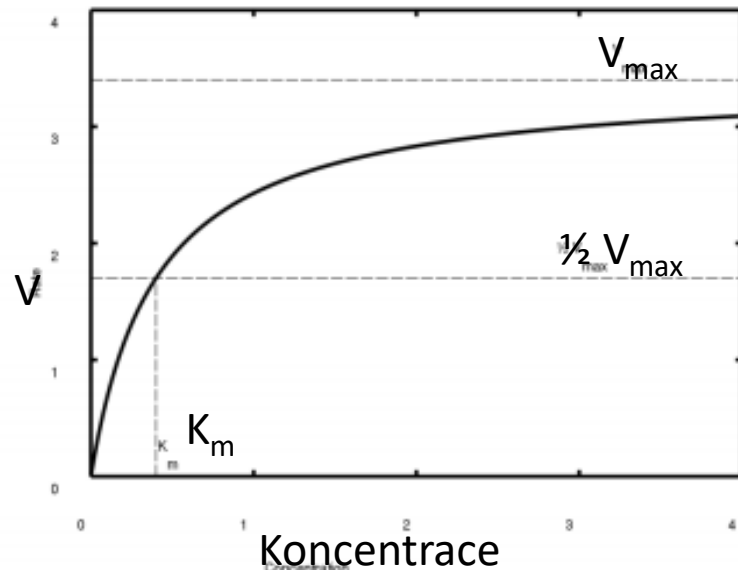
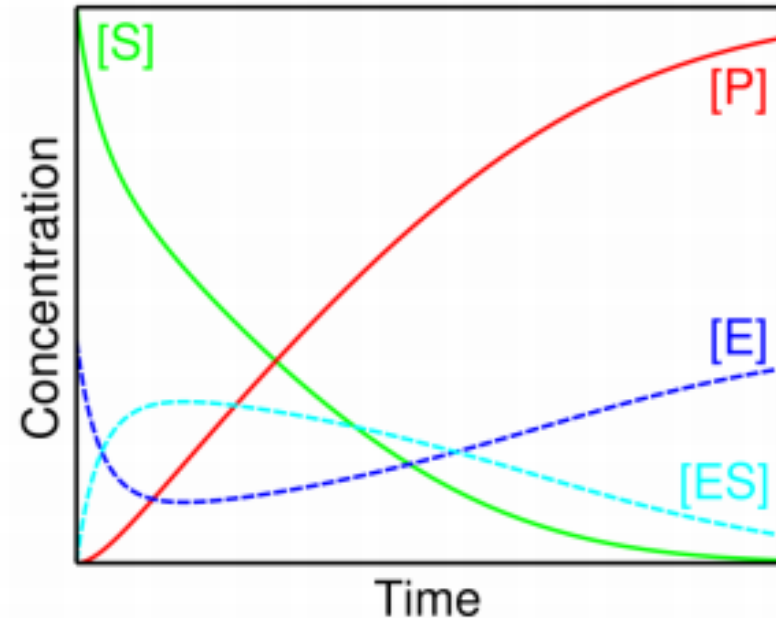
$$[\text{ES}] = \frac{c_{\text{E}}[\text{S}]}{K_m + [\text{S}]} \quad K_m = \frac{k_{\text{out}}}{k_{\text{in}}}$$

$$v = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k_{\text{cat}}[\text{ES}] = \frac{v_{\text{max}}[\text{S}]}{K_m + [\text{S}]}$$

Quasi-steady state aproximace

$$k_{\text{in}}[\text{E}][\text{S}] = k_{\text{out}}[\text{ES}] + k_{\text{cat}}[\text{ES}]$$

$$K_m = \frac{k_{\text{out}} + k_{\text{cat}}}{k_{\text{in}}}$$

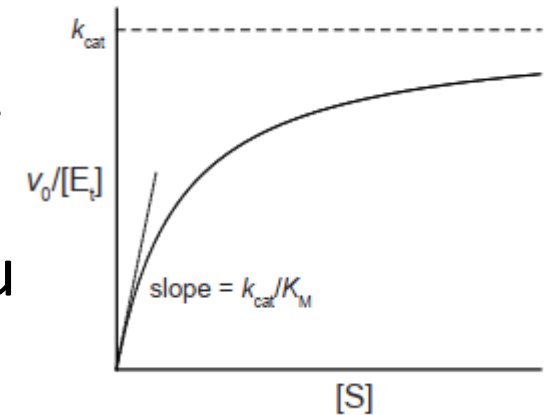


Popisné veličiny pro enzymatickou katalýzu

K_m – Michaelisova konstanta – odpovídá koncentraci $V_{\max}/2$

k_{cat} – kinetická konstanta reakce - pro plné nasycení

k_{cat}/K_m – efektivita reakce – pro nízké koncentrace substrátu



Enzym	Katalyzovaná reakce	K_m [mol/l]	k_{cat} [s^{-1}]	K_{cat}/K_m [$\text{l mol}^{-1} s^{-1}$]
Chymotrypsin	Ac-Phe-Ala $\rightarrow$ Ac-Phe+Ala	1.5×10^{-2}	0.14	9.3
Pepsin	Phe-Gly $\rightarrow$ Phe+Gly	3.0×10^{-4}	0.5	1.7×10^3
Tyrosyl-tRNA syntaza	Tyrosin+tRNA $\rightarrow$ tyrosyl-tRNA	9.0×10^{-4}	7.6	8.4×10^3
Ribonukleáza	Cytidine-2',3' cyclic phosphate $\rightarrow$ cytidine-3'-phosphate	7.9×10^{-3}	7.9×10^2	1×10^5
Carbonic anhydráza	$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	2.6×10^{-2}	4×10^5	1.5×10^7
Fumaráza	Fumarát $\rightarrow$ malát	5.0×10^{-6}	8×10^2	1.6×10^8



Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Shrnutí

Shrnutí

- Chemická kinetika

- Rychlost reakce – kinetická rovnice: $v = -\frac{d[R]}{dt} = +\frac{d[P]}{dt} = k[R]^a$

- Transitní stav a účinná srážka

- Arrheniova rovnice
 - Eyringova rovnice

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

$$k = \left(\frac{k_B T}{h}\right) e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

- Reakce X. řádu

- Reakční mechanismus

- Katalýza

Příště

Praktické příklady užití fyzikální chemie

– máte nějaké příklady, které byste chtěli slyšet?

Zdroje

- přednášky doc. Banáše a prof. Otyepky z fyzikální chemie