

Chemická kinetika

Předmět studia

Chemická termodynamika řeší otázku, zda uvažovaný chemický děj je či není za daných podmínek uskutečnitelný. Samostatný podobor chemické termodynamiky se pak zabývá chemickými rovnováhami, tedy předpovídáním koncentrace jednotlivých výchozích látek a produktů v rovnovážném stavu. Termodynamika však neposkytuje informace o rychlosti sledovaných dějů a o přesném mechanismu, kterým probíhají, přestože tyto údaje mohou být velmi důležité. Zmíněné otázky jsou předmětem studia chemické kinetiky.

Chemická kinetika tedy:

- sleduje časový průběh reakce (tedy její rychlost)
- zabývá se možnostmi ovlivňování reakční rychlosti (teplota¹, koncentrace, katalýza)
- studuje reakční mechanismy reakcí (tj. určuje skutečný průběh reakce na molekulární úrovni).

Reakční mechanismy

Klasifikace chemických reakcí

1. Podle fáze

a) homogenní (všechny výchozí látky i produkty jsou ve stejné fázi):

- $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NO}_2 (\text{g})$
- $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})^2 + \text{OH}^- (\text{aq}) \leftrightarrow^3 2 \text{H}_2\text{O} (\text{aq})$

b) heterogenní (reagující soustava je tvořena více fázemi)

- $\text{Zn} (\text{s}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + \text{H}_2 (\text{g})$
- $\text{Zn} (\text{s}) + \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + \text{Cu} (\text{s})$
- $\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq}) \leftrightarrow \text{AgCl} (\text{s})$

2. Podle vratnosti

S ohledem na poznámku pod čarou č. 3

a) vratné (zvrátané, reverzibilní): Směr průběhu reakce je možno reálně proveditelnými úkony zřetelně ovlivňovat.

- $\text{NO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \leftrightarrow \text{NO}_2 (\text{g})$
Při nízkých teplotách běží reakce zleva doprava, při vysokých zprava doleva (probráno v kapitole „Vliv teploty na směr reakce“).
- $\text{H}_2\text{PO}_4^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{aq}) \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-} (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$
V kyselém roztoku převládá forma H_2PO_4^- , ve slabě alkalickém roztoku převládá forma HPO_4^{2-} (Le-Chatelierův princip).
- $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \leftrightarrow \text{BaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (\text{s})$

¹ Tyto vlivy budou podrobně probrány později. Nyní si jen připomeňme, že:

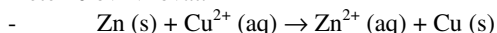
- zvýšením teploty se reakce urychlují, snížením teploty zpomalují
- zvýšením koncentrace výchozích látek se reakce urychlují, snížením koncentrace výchozích látek se reakce zpomalují. Výjimku z tohoto pravidla tvoří tzv. reakce nultého řádu, kde rychlost reakce na koncentraci výchozích látek nezávisí. Příkladem reakcí nultého řádu jsou některé reakce fotochemické: např. rychlost poškození DNA vlivem UV záření nezávisí na koncentraci DNA, ale silně závisí na intenzitě UV záření.
- katalyzátor reakci urychluje, inhibitor zpomaluje. V některé literatuře je možno se setkat také s pojmy „katalyzátor pozitivní“ (urychluje reakci) a „katalyzátor negativní“ (zpomaluje reakci, tedy inhibitor). Katalyzátor (inhibitor) se při reakci nespotebovává.

² Označení (aq) znamená, že daná látka jednou ze složek homogenního vodného roztoku.

³ „Rovnovážnost“ a „vratnost“ některých reakcí je silně diskutabilní. Obecně lze tvrdit, že všechny reakce jsou vratné a probíhají až do ustálení rovnovážného stavu. Chceme-li tedy být nestranní a nejde-li nám o vyznačení směru, kterým reakce probíhá právě teď, píšeme znaménko rovnováhy při zápisu všech reakcí. U některých reakcí je však rovnováha natolik posunuta na jednu stranu rovnice, že pozorovatelný posun rovnováhy nejsme schopni realizovat.

V chladnu a vlhku převládá hexahydrát, v suchu a teple dihydrát (nebo i monohydrát či bezvodá sůl) – probráno při větrání hydrátů a vlhnutí solí.

- b) nevratné (nezvratné, ireverzibilní): Směr průběhu reakce není možno reálně proveditelnými úkony zřetelně ovlivňovat.

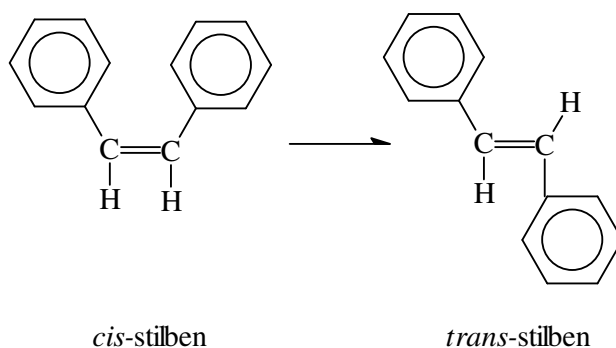
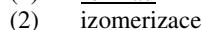
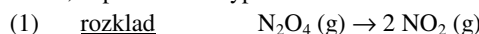


Rovnovážná konstanta K_a této reakce je 10^{37} . To znamená, že ponoříme-li čistou měď do nejkonzentrovanejšího roztoku roztoku ZnSO_4 , který může existovat - tj. nasyceného roztoku (18%, $1,17 \text{ mol.dm}^{-3}$), probíhá reakce zprava doleva jen po dosažení koncentrace reakcí vznikajících Cu^{2+} iontů $1,17 \cdot 10^{-37} \text{ mol.dm}^{-3}$, což je koncentrace analytickými metodami nepostížitelná. Směr uvedené reakce tedy otočit nedokážeme, reakce je nevratná.

3. Podle molekularity

Molekularita je počet molekul, které se v jediném okamžiku musejí současně srazit, aby proběhla příslušná chemická přeměna. Mívá hodnoty:

- 1** Monomolekulární reakce, např. u reakcí typu

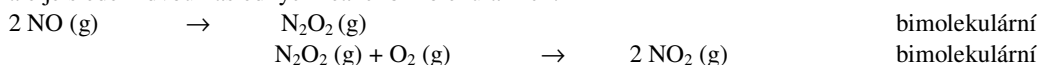


- 2** Bimolekulární reakce, což je nejčastější molekularity. $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{HI} (\text{g})$

- 3** Trimolekulární reakce, což je velmi vzácný případ. Pravděpodobnost, že by se současně srazily 3 molekuly, je velice malá. Příklad trimolekulární reakce: $2 \text{NO} (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NOCl} (\text{g})$

- 4** Tuto a vyšší hodnotu molekularity mít prakticky nemůže (Současná srážka čtyř a více molekul je statisticky vysoce nepravděpodobný děj).

Z výše uvedeného vyplývá, že pokud v chemické rovnici vystupuje na levé straně více molekul než dvě, běží zapsaná reakce většinou složitějším mechanismem jako sled několika monomolekulárních, resp. většinou bimolekulárních reakcí. Příklad: Reakce $2 \text{NO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NO}_2 (\text{g})$ není trimolekulární, jak by se mohlo zdát, ale je sledem dvou následných reakcí bimolekulárních:



4. Podle počtu současně probíhajících reakcí

- a) 1 reakce. Např.: $\text{Zn (s)} + \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + \text{Cu (s)}$

- b) více reakcí:

typ reakcí	obecné schéma mechanismu	konkrétní příklady
zvratné	$\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C} + \text{D}$	$\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{HI} (\text{g})$ $2 \text{NO} (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NOCl} (\text{g})$
bočné: rozvětvené	$\text{A} \begin{cases} \rightarrow \text{B} \\ \rightarrow \text{C} \end{cases}$	$\text{CH}_3\text{COOH} \begin{cases} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2 \\ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \end{cases}$
konkurenční	$\text{A} + \text{C} \rightarrow \text{X}$ $\text{A} + \text{D} \rightarrow \text{Y}$	alkoholdehydrogenasa + $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow$ formaldehyd (\rightarrow smrt) alkoholdehydrogenasa + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow$ acetaldehyd (\rightarrow nemusí být smrt) \Rightarrow ethanol je protijedem při požití methanolu
následné	$\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$	$2 \text{NO} (\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2 (\text{g}), \text{N}_2\text{O}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2 (\text{g})$
komplexní	kombinace několika výše uvedených typů	

Vliv katalyzátoru

KATALYZÁTOR je látka ovlivňující rychlost chemické reakce. Účastní se reakce, ale po ní zůstává chemicky nezměněna (není to reaktant ani produkt).

KATALÝZA je ovlivňování rychlosti chemické reakce katalyzátorem.

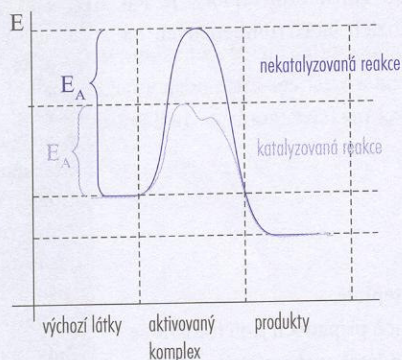
Rozlišujeme:

- homogenní katalýzu, při níž jsou reaktanty a katalyzátor ve stejné fázi (plynné, kapalné), např. přidání kyseliny do kapalné reakční směsi
- heterogenní katalýzu, při níž katalyzátor vytváří zvláštní fázi (je nejčastěji pevný a reaktanty jsou plyny nebo kapaliny), např. vznik amoniaku syntézou dusíku a vodíku za použití železa jako katalyzátoru

Reakce, které se účastní katalyzátor, se nazývá **KATALYZOVANÁ REAKCE**:

- katalyzovaná reakce probíhá jiným reakčním mechanismem než reakce nekatalyzovaná, aktivační energie katalyzované reakce je menší než aktivační energie reakce bez katalyzátoru
- katalyzátor vytvoří s jedním reaktantem meziprodukt, meziprodukt reaguje s druhým reaktantem, vznikne produkt reakce a katalyzátor se uvolní:
 1. $A + K \rightarrow AK$
 2. $AK + B \rightarrow C + K$
- při zápisu katalyzované reakce píšeme katalyzátor nad nebo pod šipku spojující výchozí látku a produkty, např. $3 H_2 + N_2 \xrightarrow{Fe} 2 NH_3$

změny energie částic
v průběhu reakce



- **INHIBITORY** (tzv. negativní katalyzátory) jsou látky, které snižují rychlost reakce
- **KATALYTICKÉ JEDY** jsou látky zabraňující působení katalyzátorů
- **STABILIZÁTORY** jsou látky reagující s meziprodukty řetězových reakcí (radikály), a tím je zastaví



Pro všechny děje v živých soustavách jsou nezbytné tzv. **biokatalyzátory** neboli enzymy vznikající v buňkách a podílející se na všech životně důležitých procesech v tělech organismů.



Kromě **pozitivních katalyzátorů**, které snižují E_A a reakci urychlují, existují také **negativní katalyzátory**, které zvyšují E_A a reakci zpomalují (inhibitory).



Při **autokatalýze** neboli autokatalytické reakci se přímo jeden z produktů stává katalyzátorem reakce.



Katalytické jedy obsadí reakční centra katalyzátoru a tím znemožní vazbu katalyzátoru na reaktant, tzv. „otráví katalyzátor“.