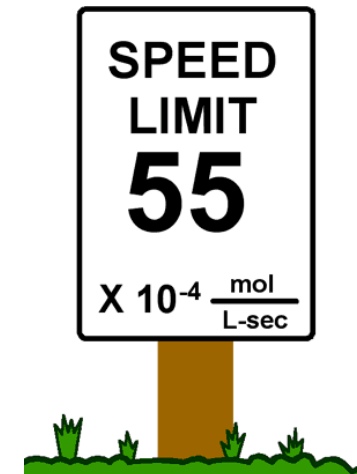


Chemická rovnováha: která reakce běží a která ne, složení reagujícího systému v rovnováze



CHEMICKÁ KINETIKA

ANEB JAK RYCHLE SE SYSTÉM DO ROVNOVÁHY DOSTANE??

- Rychlost reakce a celého chemického procesu – jak rychle vzniká produkt/ubývá reaktant
- Mechanismus chemického procesu – dílčí kroky (transport hmoty, vlastní reakce)
- Možnosti ovlivňování rychlosti reakce – urychlení (tuhnutí betonu), zpomalení až zastavení (koroze)
- Dimenzování a uspořádání výrobních zařízení – jak velký musí být reaktor, jak ho musím míchat, chladiť/ohřívat, abych vyrobil žádané množství produktu



Čím se zabývá fyzikální chemie

Navrhněte pec pro výrobu páleného vápna (100 t/den):

Chemie: $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

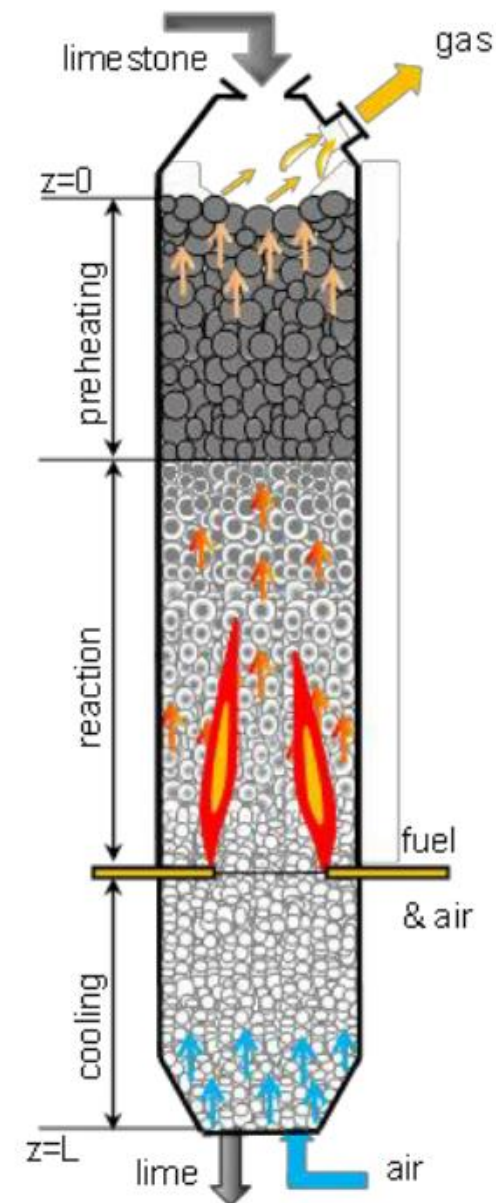
Kolik vápence potřebuji?

Jakou musím dosáhnout teplotu? Kolik energie? Jaké palivo? Jak rychle palivo uvolní energii (=rychlost hoření = rychlost reakce paliva s kyslíkem)? Kolik musím přivádět vzduchu? **Termochemie, chemická rovnováha.**

Rozkladná teplota CaCO_3 ??

Jaké bude složení odplynů? Jak ho vyčistím?
Kolik zaplatím za CO_2 ?

Jak velká bude pec? = jak rychle probíhá rozklad vápence? Jak velké částice vápence musím sypat do pece? = jak dlouho se musí v peci zdržet, aby se vypálily? **Chemická kinetika (rychlost procesů)**



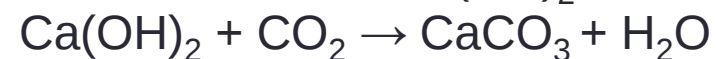
Rychlost procesu

- Vápenná malta – jakým způsobem tuhne/tvrdne?

Čas 0 – zdění, pevnost 0 MPa

Tuhnutí – vysychání záměsové vody

Tvrdnutí – karbonatace Ca(OH)_2



1. Vysychání – odpar do okolí, absorpce kapaliny do pórů cihly

2. Transport molekul CO_2 ze vzduchu do pórového roztoku (voda nasycená Ca^{2+} a OH^-)

3. Rozpuštění CO_2 v pórovém roztoku na uhličitanový aniont

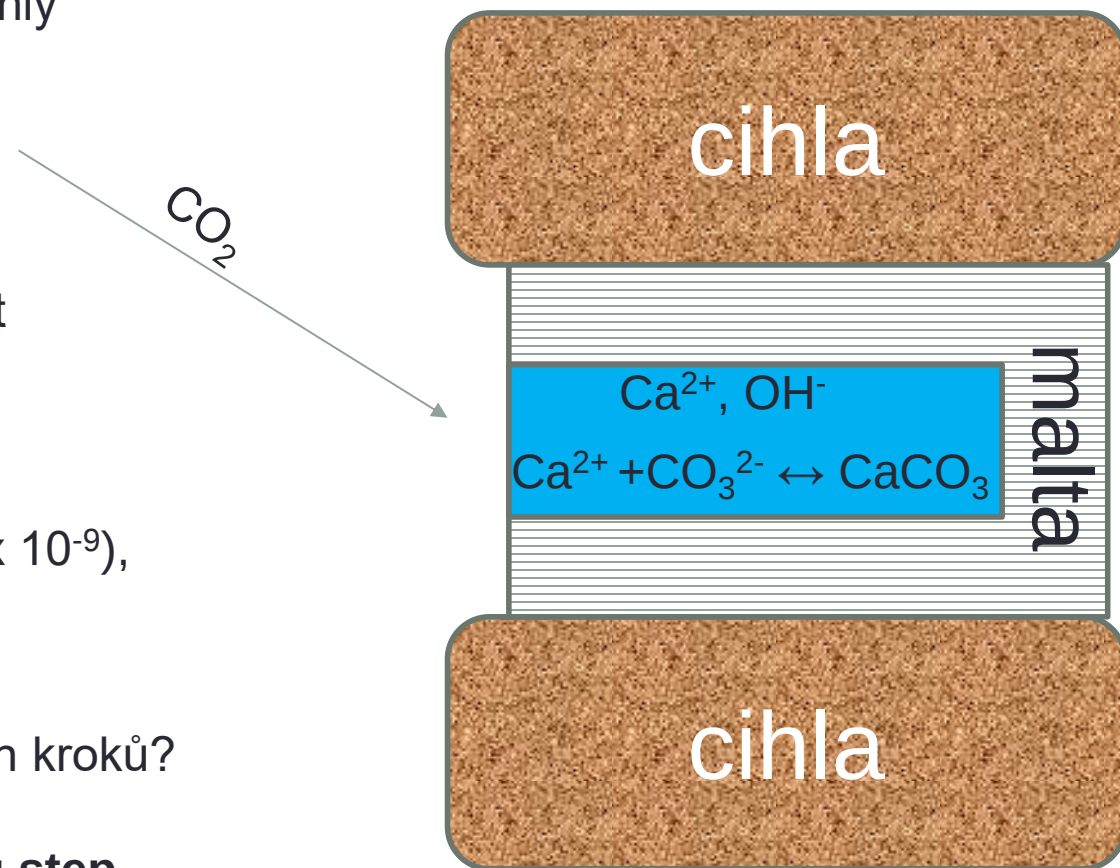


4. Srážení Ca^{2+} a CO_3^{2-} na CaCO_3 (součin rozpustnosti $3,3 \times 10^{-9}$), krystalizace – růst pevnosti

Na jakých parametrech bude záviset rychlost jednotlivých kroků?

Jak je můžu ovlivnit?

Snažíme se najít **nejpomalejší krok = rate determining step**



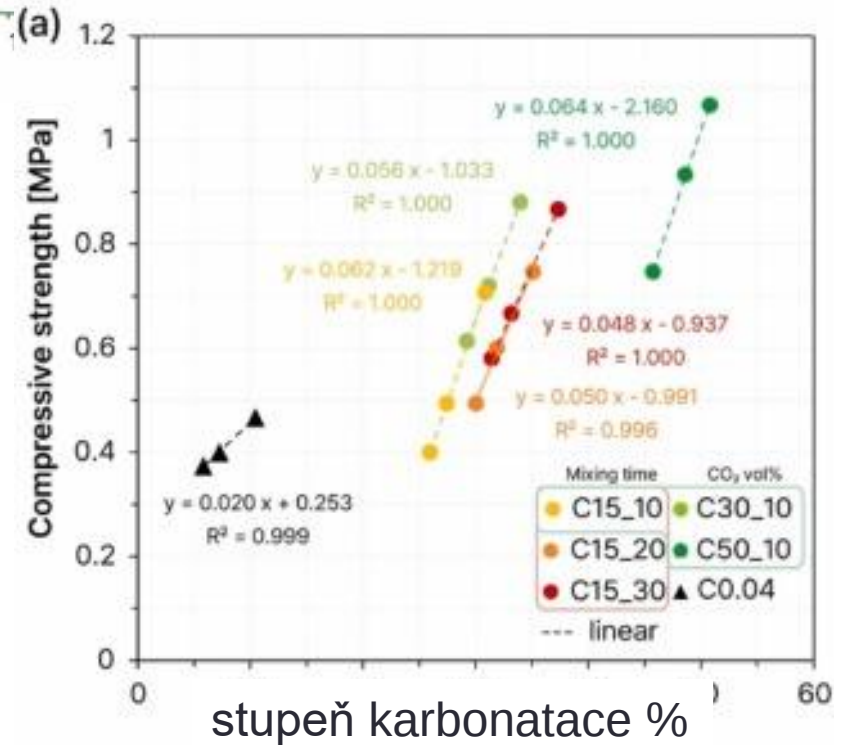
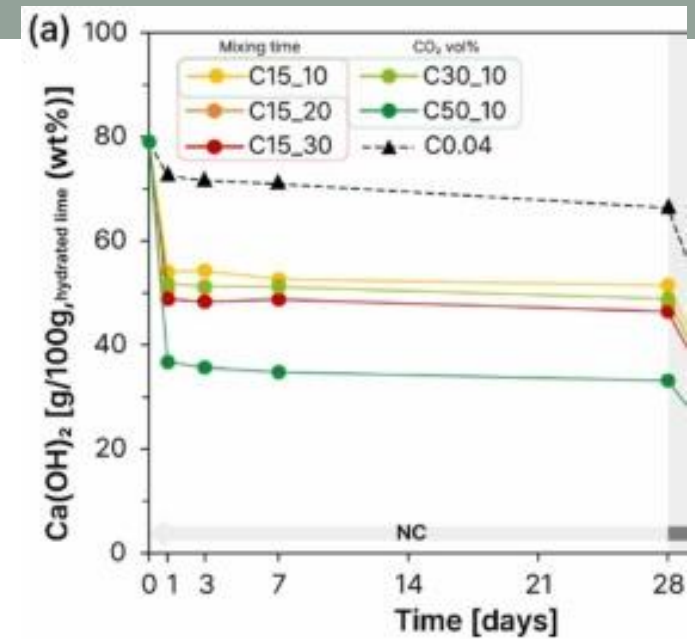
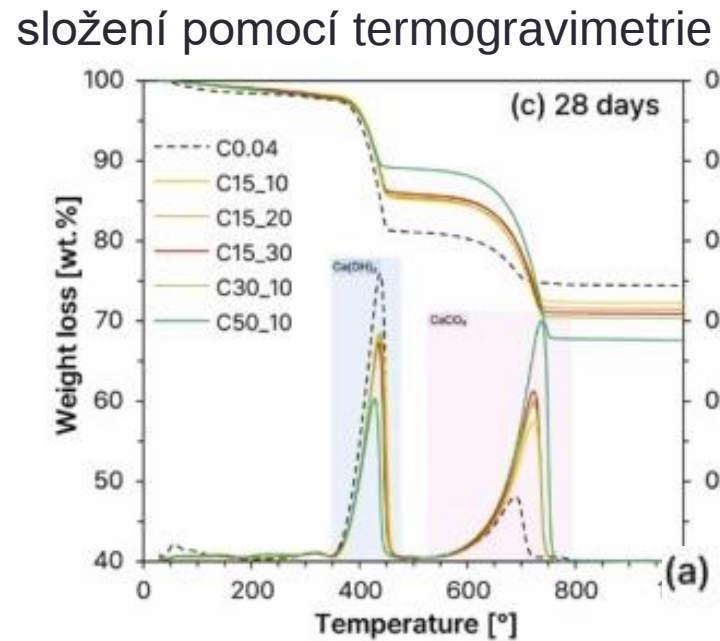
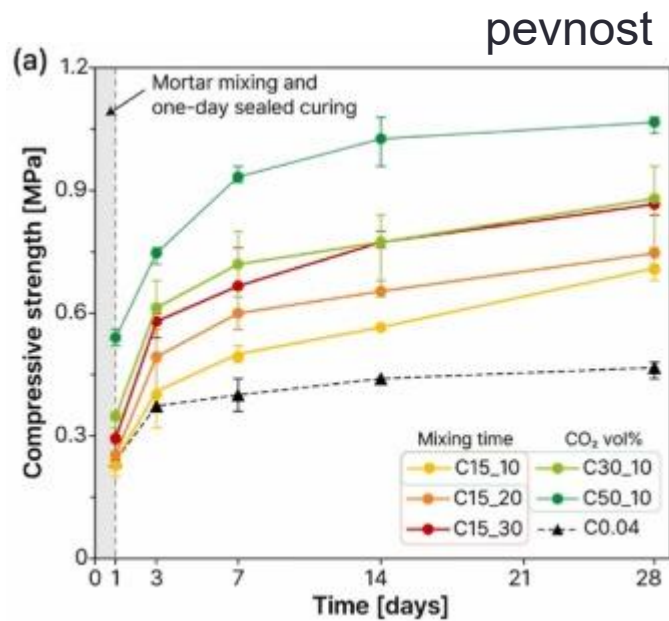
Rychlost procesu

- rychlost ovlivňující parametry: koncentrace CO_2 v ovzduší
vlhkost vzduchu – ovlivňuje rychlost vysychání (a zároveň – malta nesmí úplně vyschnout – voda tvoří reakční prostředí)
nasákavost cihel
teplota
reaktivita vápna – měrný povrch, rychlost rozpuštění
- Jak můžeme experimentálně sledovat rychlost tuhnutí/tvrdnutí vápenné malty?
 - stavařsky:** pevnost
Vicátův přístroj?
fenolftalein – hloubka karbonatace
 - chemicky:** stanovení obsahu Ca(OH)_2 a CaCO_3
termická analýza, XRD, mikroskopie



Návrh experimentu pro stanovení rychlosti tuhnutí/tvrdnutí vápenné malty:

- malta známého složení (přísady pro zpomalení nebo zrychlení???)
- uložení v definovaných podmínkách: teplota, vlhkost, obsah CO_2 změnou jednotlivých parametrů zjistím, který má vliv na rychlost a jak je ten vliv významný



Impact of in-situ CO₂ injection on natural and accelerated carbonation performance of aerial lime mortar
Construction and Building Materials 449, 25 October 2024, 138469

Rychlost chemické reakce

- pro připomenutí – rozsah reakce $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$
- definice reakční rychlosti: změna rozsahu reakce v čase

$$r = \frac{d\xi}{d\tau} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{d\tau} \sim \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{d\tau}$$

stejná pro všechny složky, musí se uvádět společně s reakcí

Rychlostní rovnice

- udává vztah rychlosti a různých parametrů reagujícího systému



$$r = \frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{d\tau} = k(T) f(c_A, c_B, \dots)$$

rychlostní konstanta –
závisí na teplotě

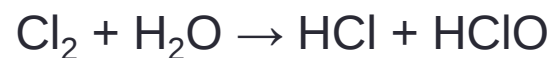
složení systému

$$r = \frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{d\tau} = k(T) \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta$$

$\alpha, \beta, \dots$ řády reakce

Při dezinfekci vody chlórem se molekula chlóru se ve vodě rozpadá na kyselinu chlorovodíkovou a chlornou. Bylo zjištěno, že v nádobě o objemu 5 litrů, do níž je zaváděn plynný chlór, za 10 sekund přibylo 0,8 molu chloridových iontů. Určete rychlost reakce.

$$r = \frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{d\tau}$$



Kdy spolu dvě molekuly zreagují?

$$r = \frac{1}{V_A} \frac{dc_A}{d\tau} = k(T) \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta$$

1. musí to být termodynamicky schůdné – viz rovnováha
2. musí se potkat v prostoru
3. musí se potkat „účinně“

Pravděpodobnost srážky dvou molekul plynu v prostoru roste s:

- jejich koncentrací – více molekul na jednotku objemu = větší pravděpodobnost srážky
- vyšší teplotou – rychlejší pohyb molekul (plyn) – větší pravděpodobnost srážky
- s nižší hmotností molekuly: lehčí molekula = vyšší rychlost (při dané teplotě)
- teplota – figuruje i v rychlostní konstantě

$$\overline{E_k} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2$$

*střední kinetická energie
všech molekul plynu je při
dané teplotě konstantní*

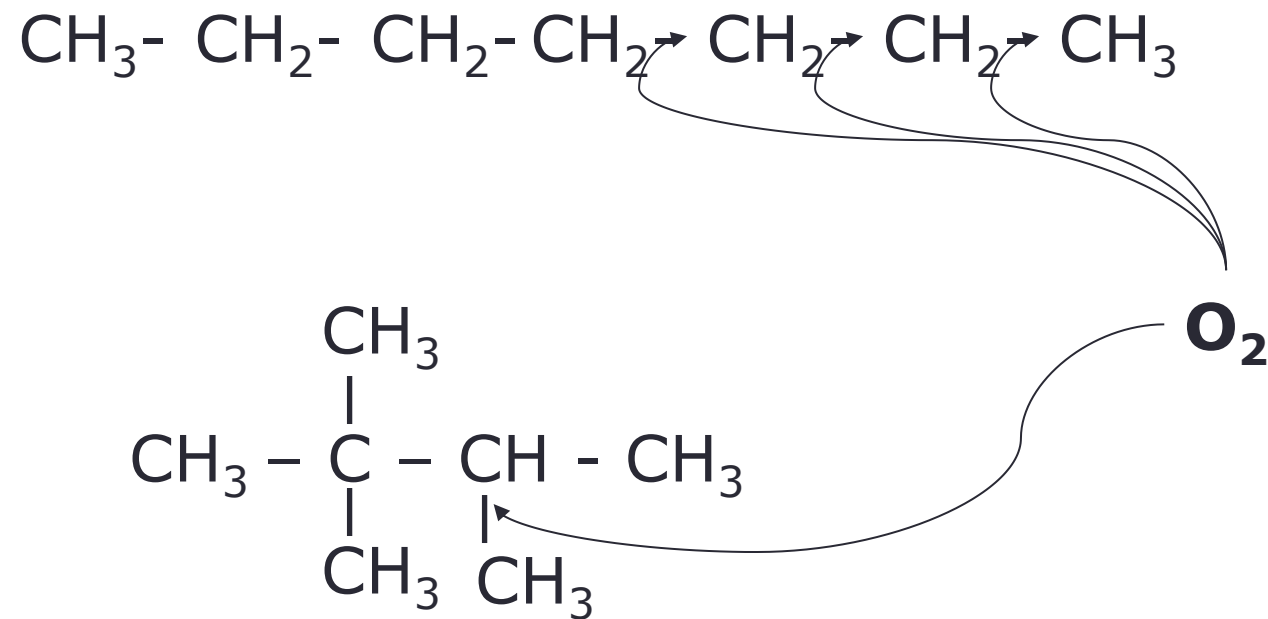
Jak zvýšit pravděpodobnost srážky dvou molekul v kapalném prostředí?

- vyšší koncentrace
- míchání

Kdy spolu dvě molekuly zreagují?

- vliv na účinnost srážky: **sterické vlivy** – orientace molekul v prostoru (plyny, kapaliny)

Který uhlovodík bude rychleji hořet?

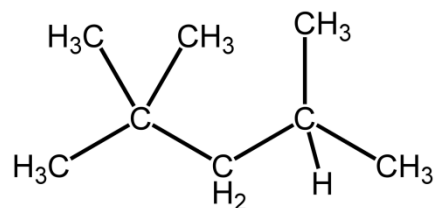


Lineární uhlovodík je prostorově vhodnější – molekula kyslíku se snáze a rychleji dostane k jednotlivým uhlíkům, s nimiž pak reaguje na CO_2 a H_2O .

Motoristická vsuvka o oktanovém čísle

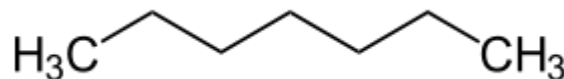
- Oktanové číslo (OČ) vyjadřuje odolnost benzínu vůči **samozápalu** ve válci – samovolné hoření benzínu ještě před zážehem, pouze vlivem stlačení – **je nežádoucí** (neklidný chod motoru, nízký výkon)
- Stanovuje se pro daný benzín jeho srovnáním s dvěma „extrémními“ palivy:

Izooktan: OČ 100

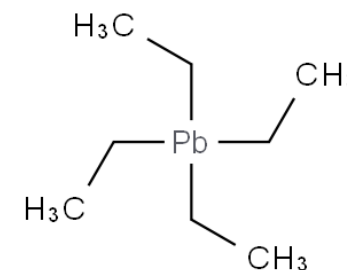


spontánně se nezapaluje

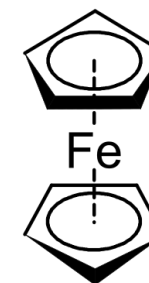
Heptan: OČ 0



zapaluje se velmi rychle



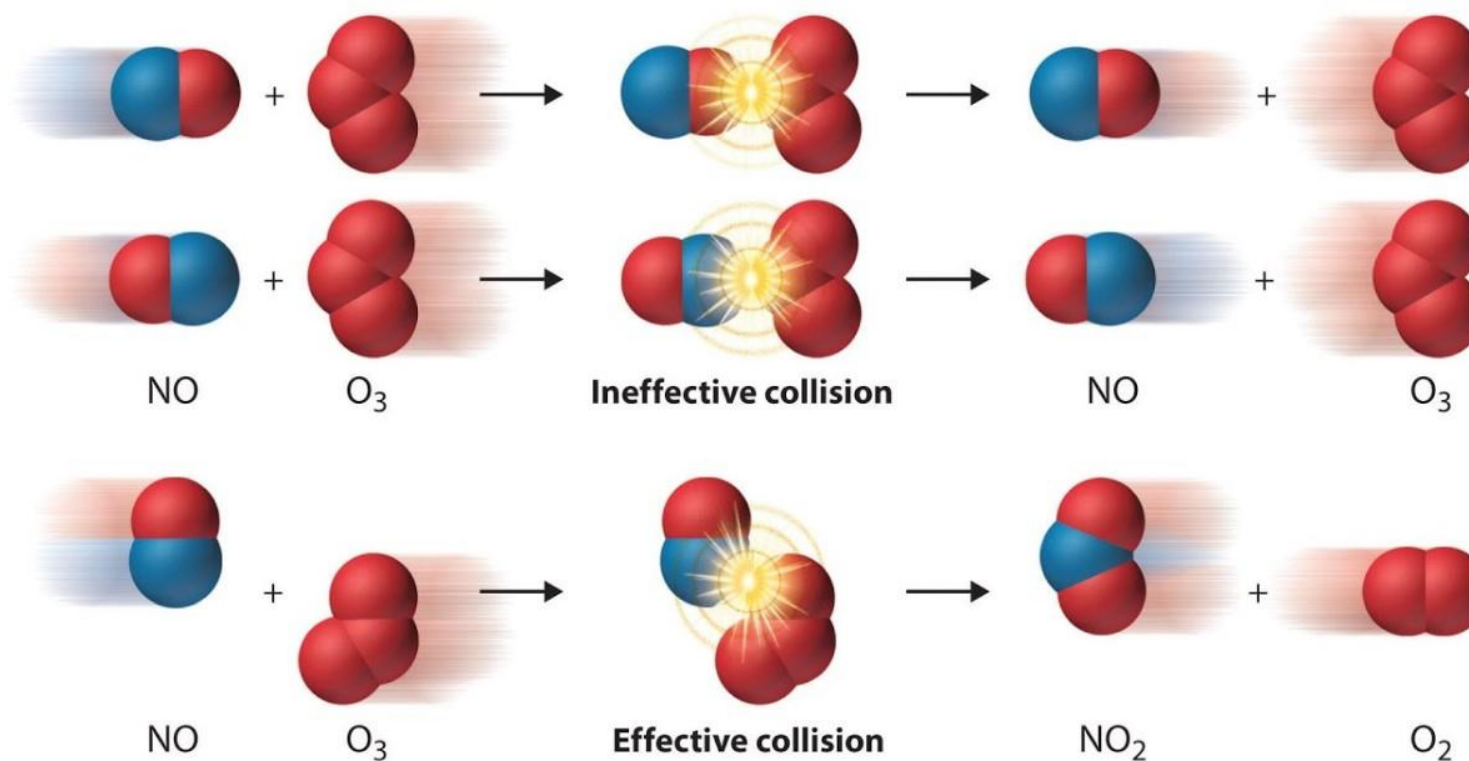
- Čistý benzín z rafinace ropy – nízké OČ
- Úprava OČ – přísady: dříve tetra-ethyl-olovo, nyní jiné organokovy
- Nízké OČ benzínu – benzín vhodný pouze pro motory s nízkým kompresním poměrem (stará auta)



- Stanovení OČ benzínu: pomocí speciálního zkušebního motoru

Kdy spolu dvě molekuly zreagují?

- Když jsou vzájemně vhodně natočené



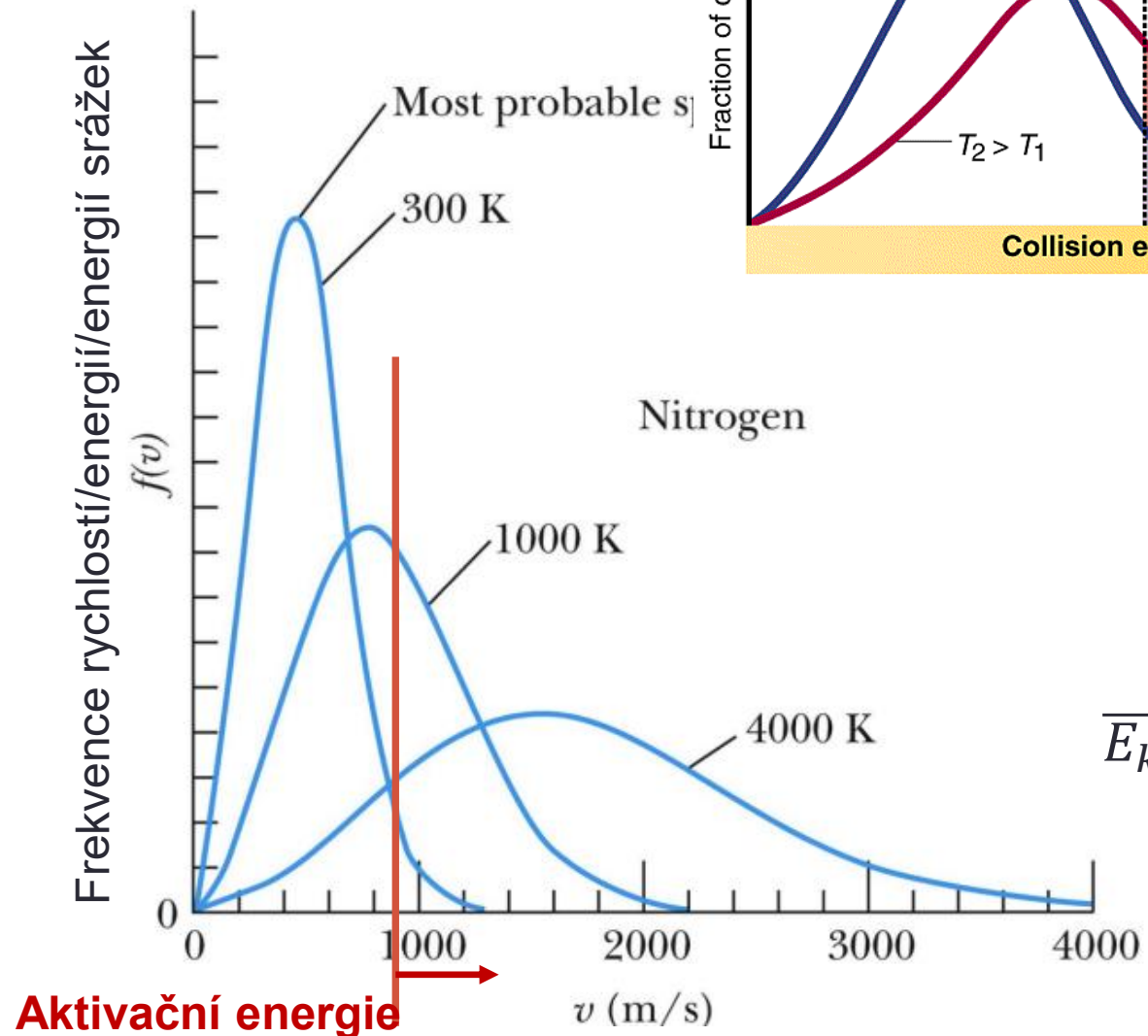
Kdy spolu dvě molekuly zreagují?

- srážka musí proběhnout s dostatečnou energií nutnou pro rozběhnutí reakce: **aktivační energie** – různá pro jednotlivé reakce

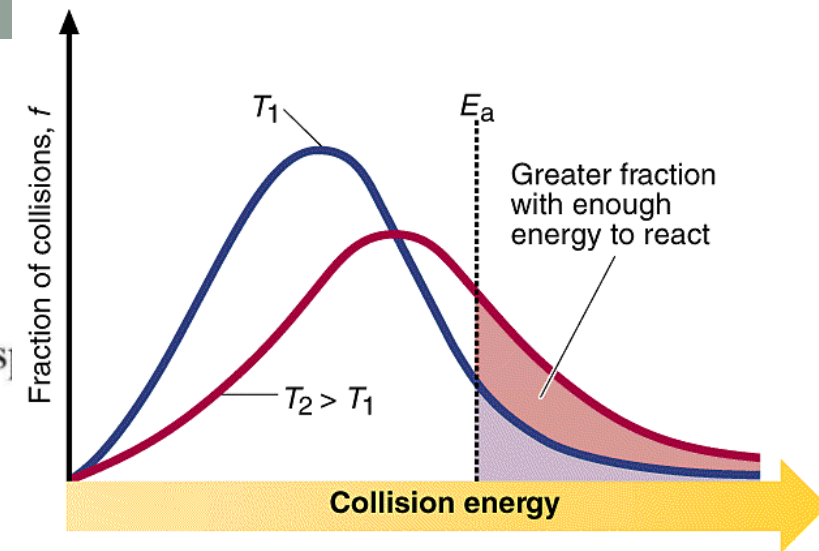
Maxwellovo rozložení rychlosti (= energie) molekul plynu v závislosti na teplotě

Vyšší teplota = vyšší energie molekul = vyšší energie srážek molekul

Vyšší teplota = vyšší pravděpodobnost, že srážka bude mít energii vyšší, než je aktivační energie



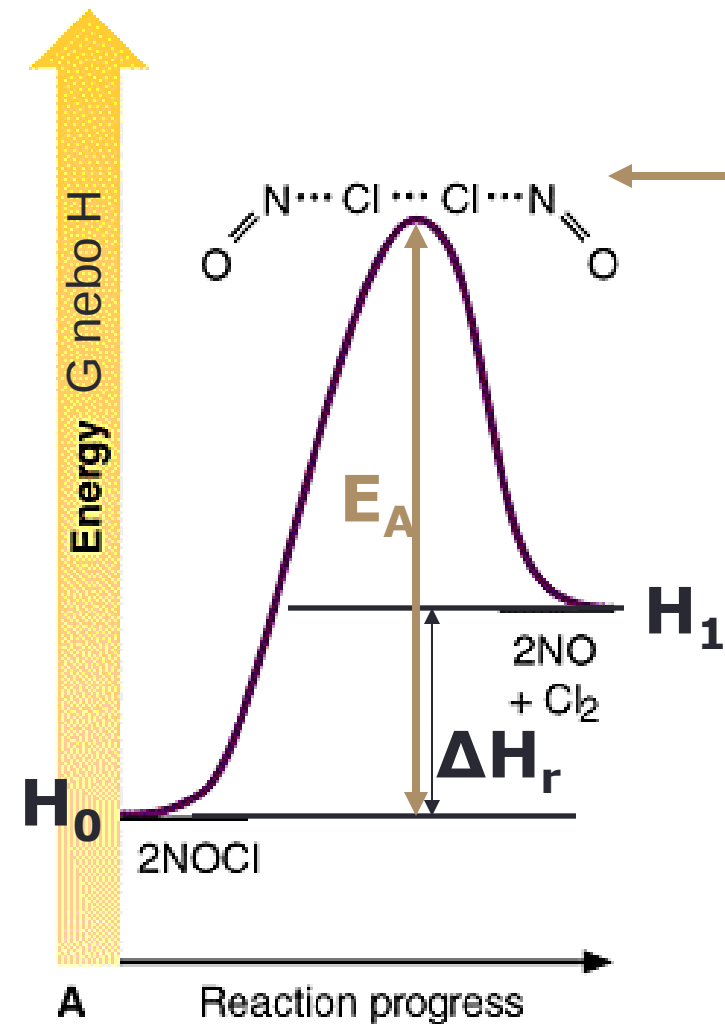
Aktivační energie



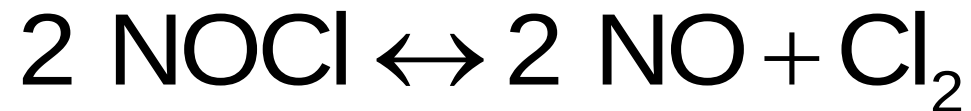
$$\overline{E_k} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2$$

Reakční koordináta

- graficky vyjádřený průběh reakce



Aktivovaný komplex
(nestálý meziprodukt)



$$\Delta G_r < 0$$

..vhodně orientovaná srážka
..s dostatečnou energií

Rozsah reakce a stupeň konverze (přeměny)

Rozsah reakce: univerzální pomůcka pro bilanci průběhu reakce, číselně 0 - ∞

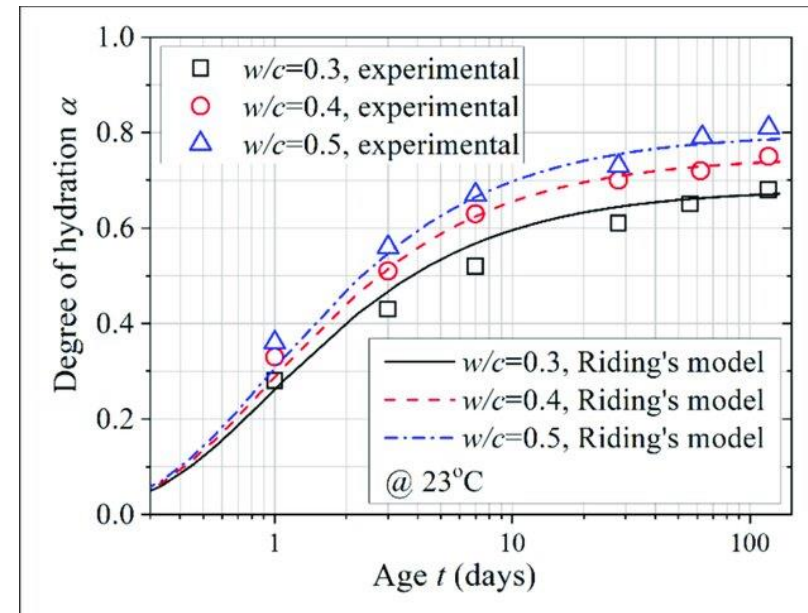
$$n_i = n_{i,0} + v_i \xi$$

Stupeň konverze: používá se pro reaktanty, číselně 0 (počátek reakce) až 1 (úplné zreagování)

$$n = n_0 (1 - \alpha)$$

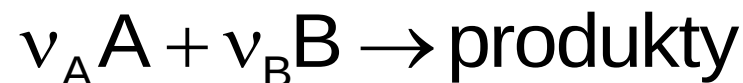
U pojiv často **stupeň hydratace** –
konverze cementu na hydratační
produkty
stupeň hydratace 1: všechn
cement zhydratoval

*Hydration of Binary Portland Cement Blends Containing Silica
Fume: A Decoupling Method to Estimate Degrees of Hydration
and Pozzolanic Reaction; April 2019 Frontiers in Materials 6
DOI: 10.3389/fmats.2019.00078*



Elementární reakce

- probíhá po efektivní srážce dvou molekul, nebo při rozpadu jedné molekuly
- rychlost elementární reakce je dána rychlostní rovnicí:



řád(y) reakce

$$r = -\frac{dc_A}{d\tau} = k \cdot c_A^{\nu_A} \cdot c_B^{\nu_B}$$

Reálné reakce: systém mnoha elementárních reakcí a fyzikálních (transportních) procesů:
popis empirickou rovnicí

Monomolekulární elementární reakce – reakce prvního řádu

- typicky rozpad jedné molekuly na nějaké produkty



- řešení rychlostní rovnice:



Obecná rovnice:

$$r = \frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{d\tau} = k(T) \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta$$

Jeden reaktant (řád reakce je u elementární reakce odpovídá stechiometrickému koeficientu):

$$r = \frac{1}{(-1)} \frac{dc_A}{d\tau} = k(T) \cdot c_A^1$$

když si zápis zjednodušíme →

$$\frac{dc}{d\tau} = -k \cdot c$$

Integrace:

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = - \int_0^\tau k \cdot d\tau$$

$$\ln[c]_{c_0}^c = -k \cdot \tau$$

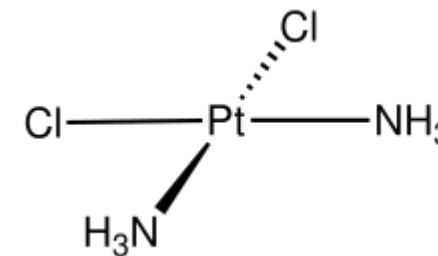
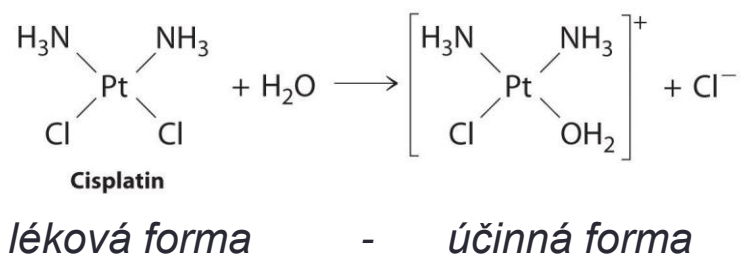
$$\ln \frac{c_0}{c} = k \cdot \tau$$

$$c = c_0 \cdot e^{-k\tau}$$

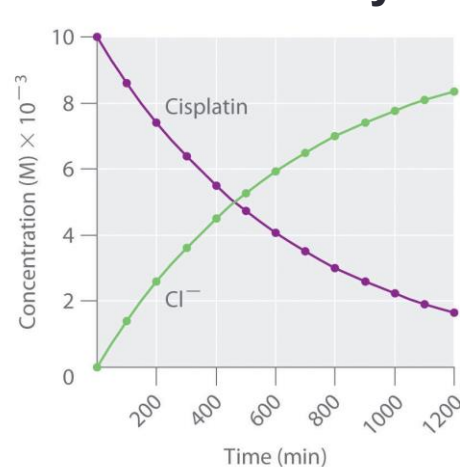
Příklad - kinetika prvního řádu

$$c = c_0 \cdot e^{-k\tau}$$

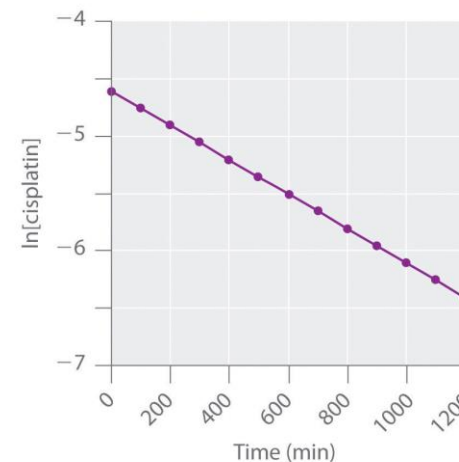
Cisplatina – tradiční cytostatikum (poškozuje DNA, rakovinová buňka se přestává dělit) podává se intravenózně (rozpuštěná ve fyziologickém roztoku). V roztoku i v krvi se rozkládá s vodou podle rovnice:



Kinetický experiment:



(a)



(b)

$$\ln c = \ln c_0 - k\tau$$

směrnice =
rychlostní
konstanta

Rychlostní konstanta rozkladu cisplatiny je $1,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Pro intravenózní aplikaci je třeba, aby její koncentrace v injekci byla $0,0054 \text{ mol/L}$. Jakou koncentraci injekčního roztoku musí připravit v nemocniční lékárně, když mezi přípravou roztoku a aplikací uběhne 16 hodin?

Poločas reakce ($\tau_{1/2}$)

Doba, potřebná ke zreagování **poloviny původního** množství reaktantu.

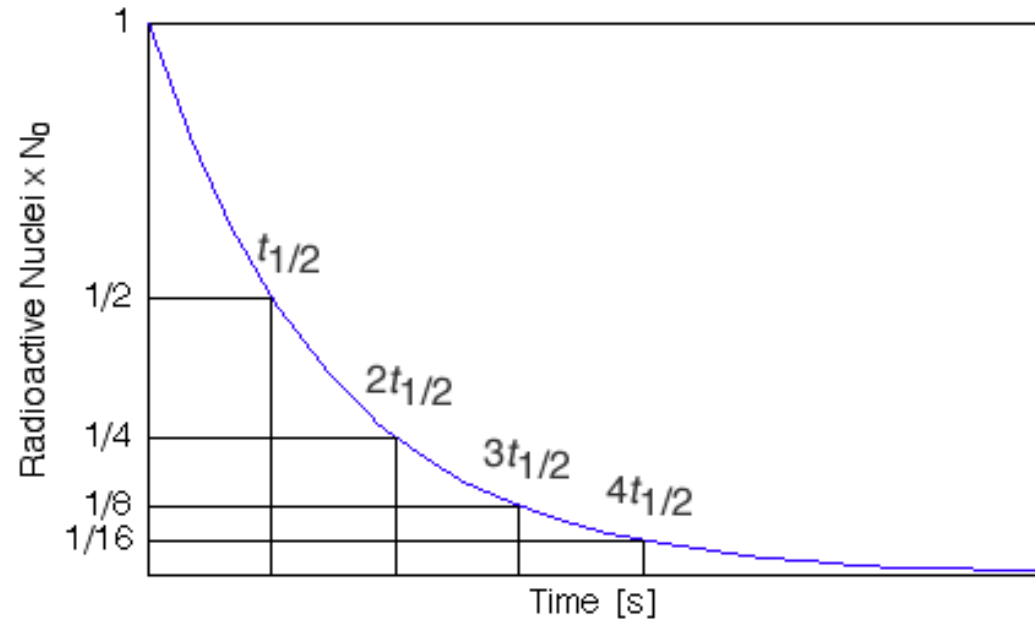
Pro 1. řád:

$$c = c_0 \cdot e^{-k\tau}$$

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k\tau$$

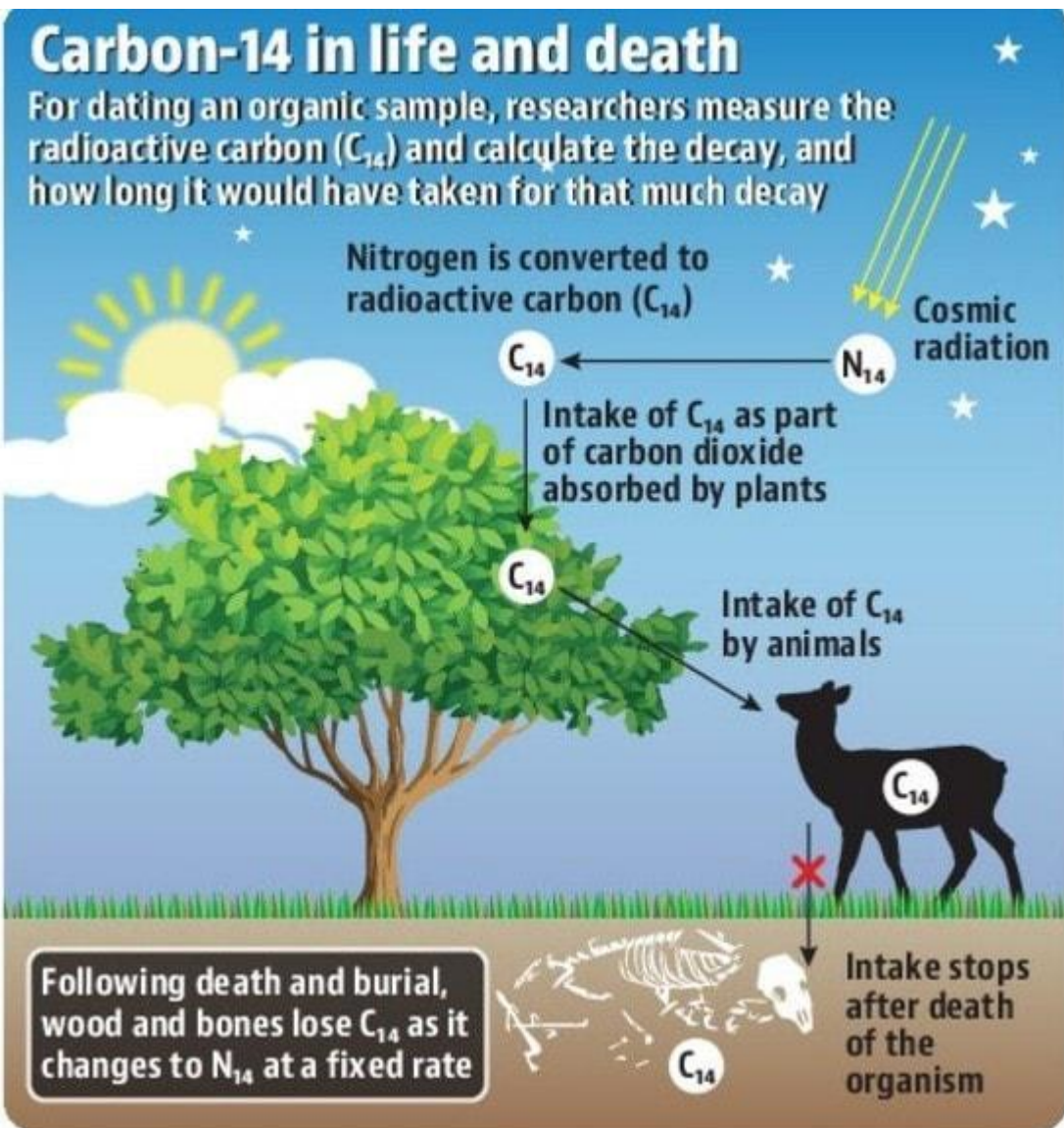
$$\ln \frac{1}{2} = -k\tau_{1/2}$$

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



pro reakce **prvního řádu** je poločas nezávislý čase a koncentraci

Radiouhlíkové datování



Tři izotopy uhlíku:

	Carbon-12 Stable	Carbon-13 Stable	Carbon-14 Radioactive
			
Proton	6	6	6
Neutron	6	7	8
Abundance	98.93%	1.07%	trace

Vznik ^{14}C v atmosféře:



$\downarrow$
 CO_2

živý organismus obsahuje $1,07 \times 10^{-10} \%$ ^{14}C ,
po smrti obsah klesá radioaktivním rozpadem

Radioaktivní rozpad ^{14}C v organismech:

$$\tau_{1/2} (^{14}\text{C}) = 5730 \text{ let } (\pm 40 \text{ let})$$

Součástí chrámového pokladu katedrály sv. Víta je údajné rameno svatého Víta (zemřel asi v roce 304), které získal kníže Václav od německého císaře Jindřicha kolem roku 930.

*Jeho pravost byla ověřována radiokarbonovou metodou. Byla změřena koncentrace ^{14}C **8,67.10⁻¹¹ %**. Může být tato kost autentická?*

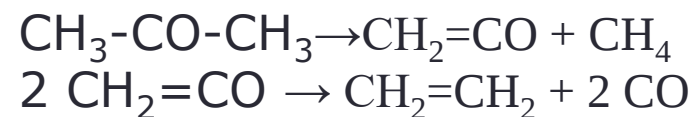
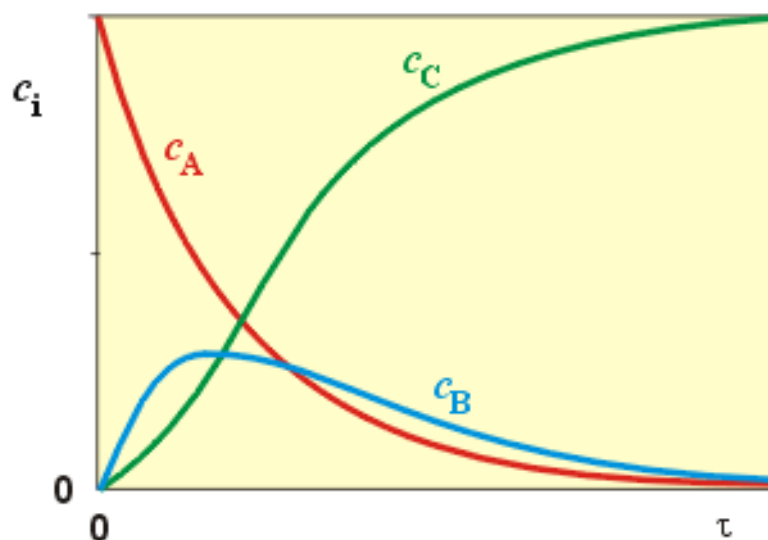
$$c_0 = 1,07 \cdot 10^{-10} \%$$

$$\tau_{1/2} (^{14}\text{C}) = 5730 \text{ let } (\pm 40 \text{ let})$$

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



Následné reakce



$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 \cdot c_A$$

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

$$\frac{dc_C}{d\tau} = k_2 c_B$$

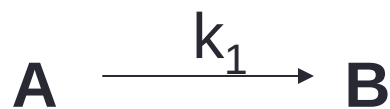
<http://www.vscht.cz/fch/prikladnik/>

$$c_A = c_{A0} \exp(-k_1 \tau), \quad (8.60)$$

$$c_B = c_{A0} \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 \tau) - \exp(-k_2 \tau)], \quad (8.61)$$

$$c_C = c_{A0} \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 \tau) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 \tau) \right]. \quad (8.62)$$

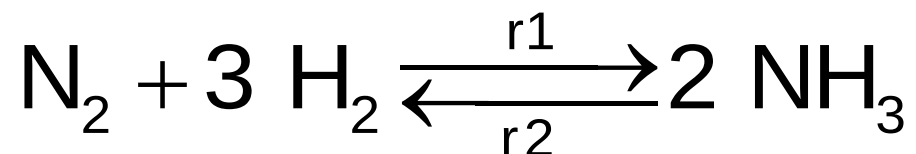
Vratné reakce – vztah mezi rovnováhou kinetikou



$$\frac{dc_A}{d\tau} = -k_1 \cdot c_A + k_2 \cdot c_B$$

A ubývá v reakci 1

a přibývá v reakci 2



Po dosažení rovnovážného složení:

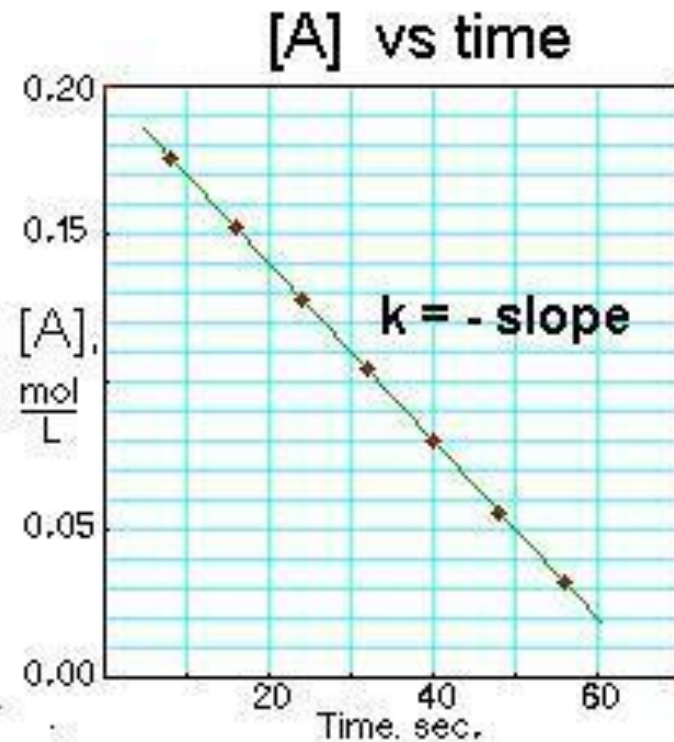
$$r_1 = r_2$$

Rovnovážná konstanta:

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

Reakce nultého řádu

- procesy, které mají velmi složitý mechanismus, ale na venek se tváří, že rychlost nezávisí na koncentraci reaktantu
- obvykle při velké koncentraci reaktantu



$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k$$

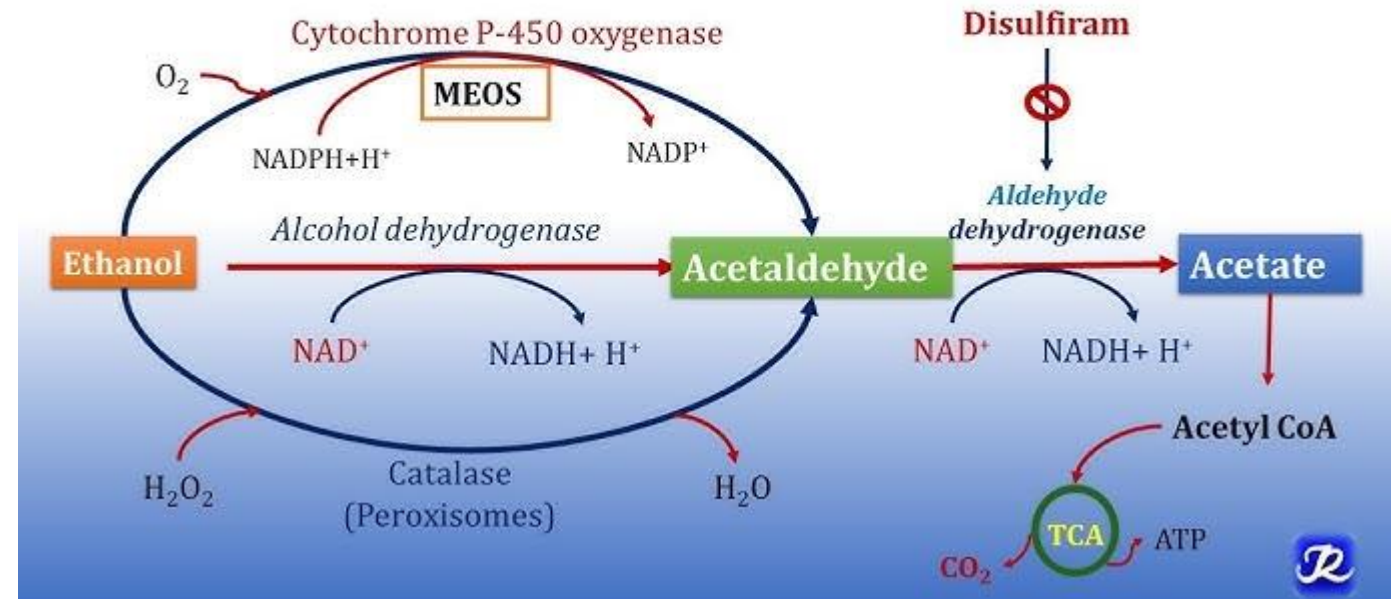
$$-dc_A = k \cdot d\tau$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} dc_A = k \int_0^{\tau} d\tau$$

$$c_A = c_{A0} - k\tau$$

ALCOHOL METABOLISM

Alkohol se metabolizuje v játrech velmi složitým enzymovým mechanismem – postupnou oxidací na acetaldehyd, kyselinu octovou a nakonec CO_2 a vodu (a energii).



Nicméně, celkový pokles obsahu alkoholu v krvi je lineární (kinetika nultého řádu) s rychlostní konstantou

$$k = 0.09 \text{ g kg}^{-1} \text{ hod}^{-1}$$

Za jak dlouho odbourá osoba vážící 80 kg alkohol přijatý při vypití půllitrové láhve rumu?

Uvažujte: hustota rumu 970 g/l, $w_{\text{ethanol}} = 0,32$



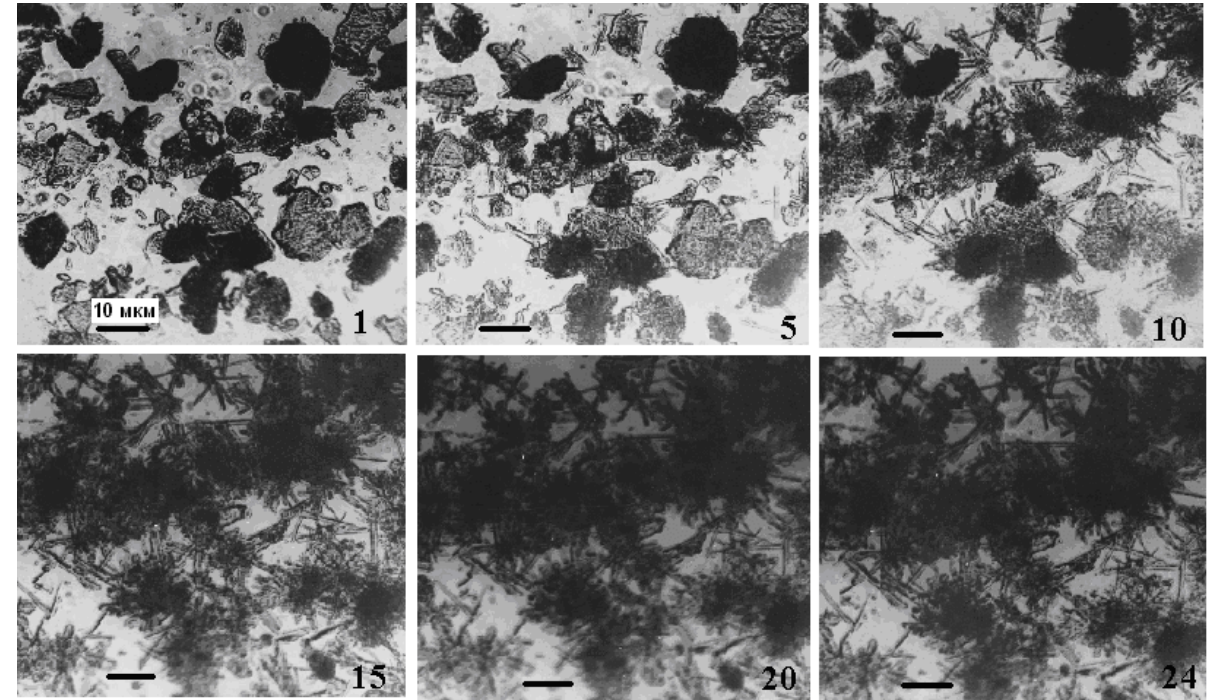
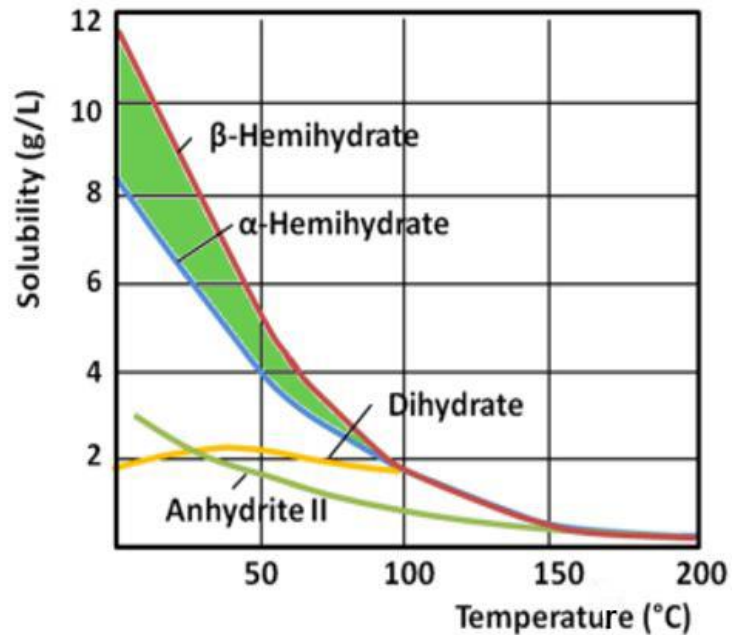
Reálná kinetika: reakce s účastí pevné fáze

Analysis of the structure formation
processes of building composites
by geometric methods
DOI: 10.1088/1757-
899X/1162/1/012014
S Semenova, A Kolesnikov, G
Kyrylenko, T Oliynik

Tunutí sádry:



1. krok: rozpuštění částice hemihydrátu ve vodě
2. krok: krystalizace dihydrátu



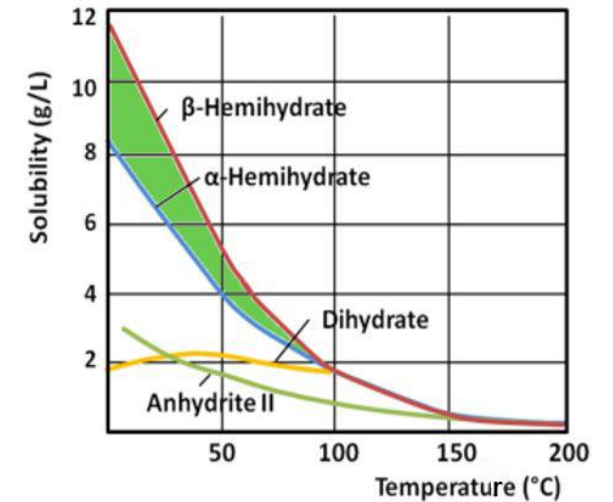
Rozpouštějící se kulová částice:
$$-\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^{2/3}$$

Reálná kinetika: reakce s účastí pevné fáze



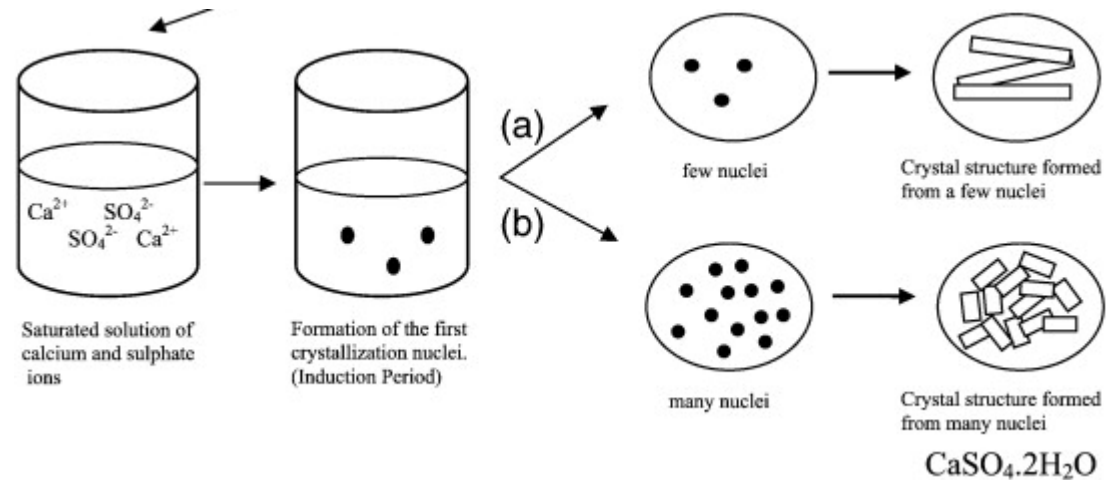
Možnosti ovlivnění rychlosti tuhnutí sádry:

1. krok: rozpouštění hemihydrátu
 - a) vliv teploty (vyšší T – menší rozpustnost)
 - b) vliv míchání – rychlejší transport hmoty – urychlení
 - c) organické přísady – sorpce na povrchu částice – pomalejší rozpouštění

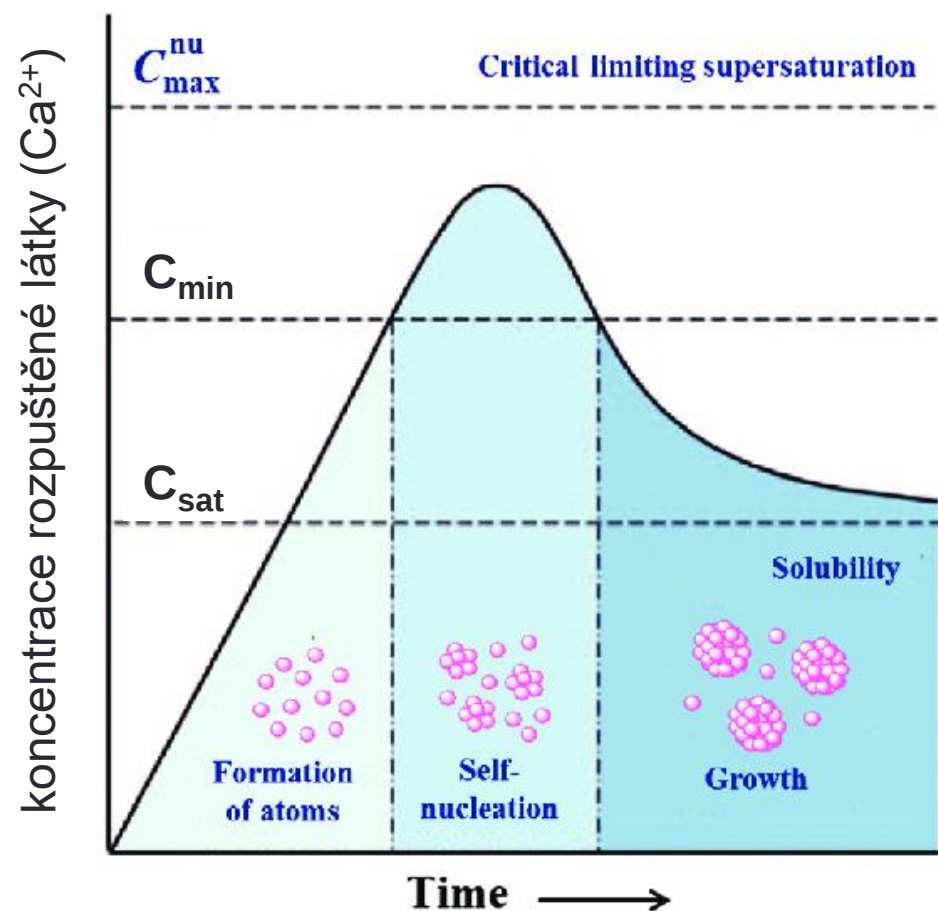


2. krok: krystalizace dihydrátu

- a) teplota?
- b) přidání krystalizačních zárodků – urychlení krystalizace, větší počet menších krystalů



Obecný průběh krystalizace pevné látky z roztoku (plynu)



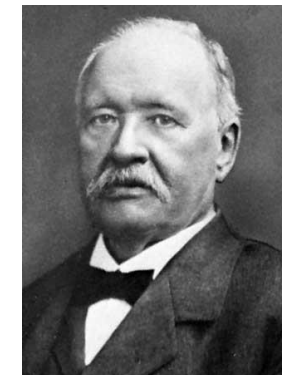
- krystal roste z (přinejmenším) **nasyceného roztoku**
- rozpustnost = maximální = nasycená koncentrace – C_{sat}
- přesycení (supersaturace) – obsah rozpuštěné látky nad C_{sat}
- C_{min} minimální nukleační koncentrace – začínají se tvořit zárodky krystalů (nuklea) – následně klesá koncentrace v roztoku
- krystaly rostou, dokud koncentrace neklesne na C_{sat}
- jak se docílí vznik přesycení?
 - odpařením rozpouštědla
 - přidáním reaktantu, který tvoří nerozpustnou sloučeninu (srážení, součin rozpustnosti)
 - snížením teploty (většina látek má nižší rozpustnost při nižší teplotě)

Závislost rychlostní konstanty na teplotě

Arrheniova rovnice:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$



Svante Arrhenius

$$k = A \cdot \exp \left\{ -\frac{E_a}{RT} \right\}$$

Aktivační energie –
vždy kladná

Předexponenciální faktor
(stanovený experimentálně, ale...)

Van 't Hoffovo pravidlo: při zvýšení teploty o 10 °C stoupne rychlost reakce na dvojnásobek. → **Rozlišení fyzikálních a chemických dějů.** Fyzikální nezávisí na teplotě. Biochemické děje: od určité teploty neprobíhají.

Závislost rychlostní konstanty na teplotě

Význam členu A v Arrheniově rovnici: není to čistě empirická záležitost

$$k = A \cdot \exp\left\{-\frac{E_a}{RT}\right\}$$

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

Planckova a Boltzmanova konstanta

spojené se vznikem aktivovaného komplexu

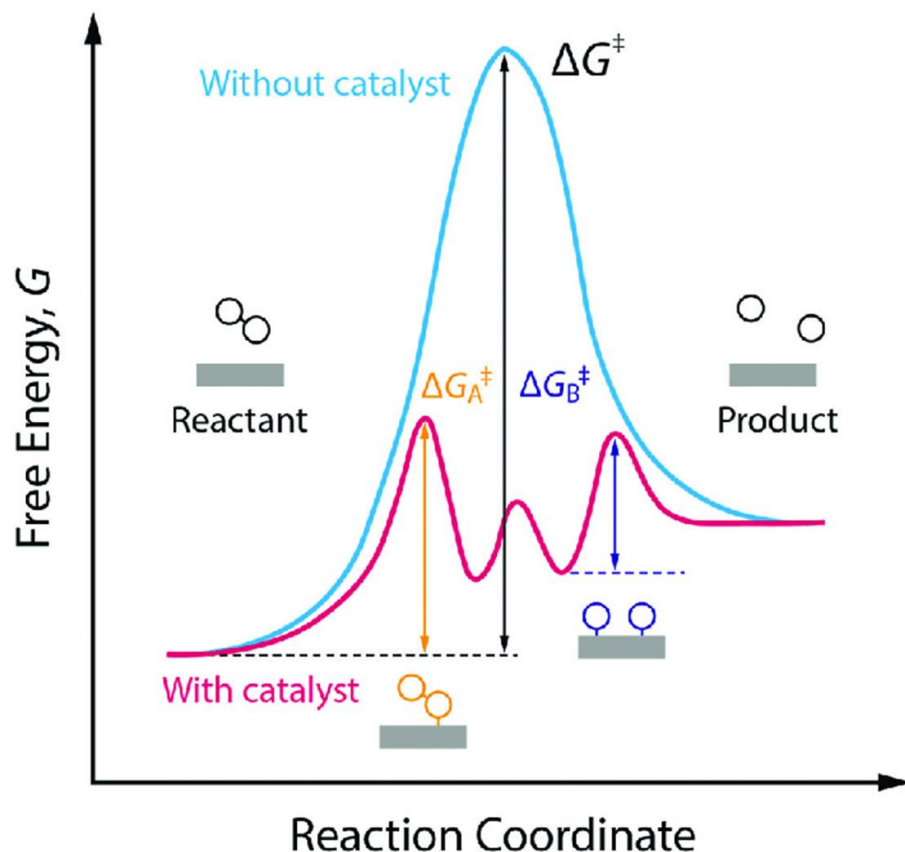
≈aktivační energie

transmisní koeficient – pravděpodobnost, s jakou se aktivovaný komplex rozpadne na produkty reakce (místo zpět na reaktanty); obv. 0,5 - 1

Katalýza

katalyzátor: látka vstupující do reakce a vystupující v původní podobě. Snižuje aktivační energii = **urychluje reakci**.

Může i měnit mechanismus – „víc kopečků“.



Heterogenní katalyzátor: pevná látka, na níž se sorbuje molekula reaktantu

Homogenní katalyzátor: obvykle v roztoku, kde katalyzátorem je kyselina/zásada (např. produkce bionafty z rostlinných olejů)

Heterogenní katalýza Haber-Boschova syntéza amoniaku 1915



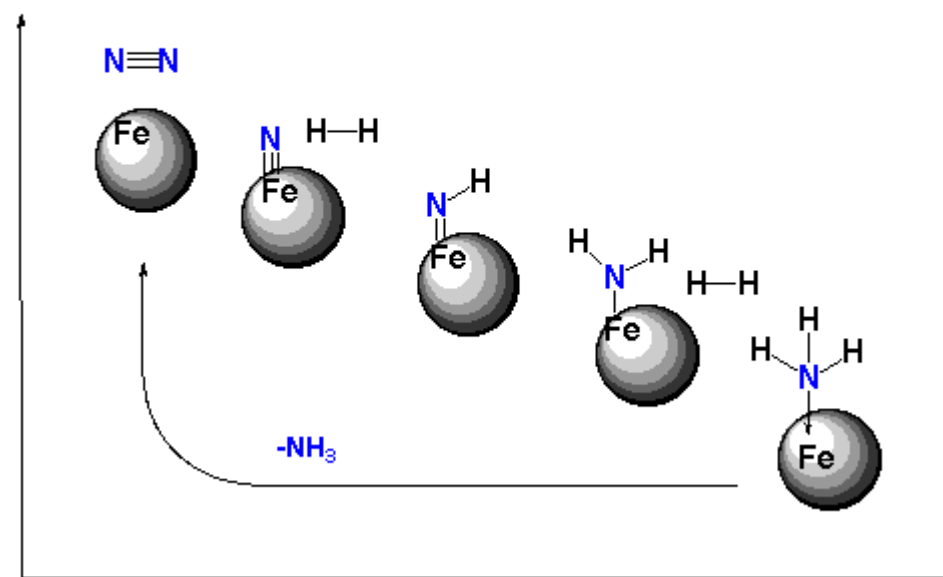
Fritz Haber
1868-1934

Plynné reaktanty: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow 2 \text{NH}_3$

Katalyzátor: železo, teplota 500 °C (aby byl katalyzátor aktivní), tlak 30 MPa (kvůli rovnováze)
**exotermní proces –
teplo se musí odvádět**

1. adsorpce dusíku na železe
(vzniká nitrid železa) Fe-N
2. nitrid reaguje s „volným“
vodíkem Fe – N – H
3. postupná redukce Fe – N – H₂
4. Fe – N – H₃
5. desorpce amoniaku Fe + NH₃

The Ertl Mechanism

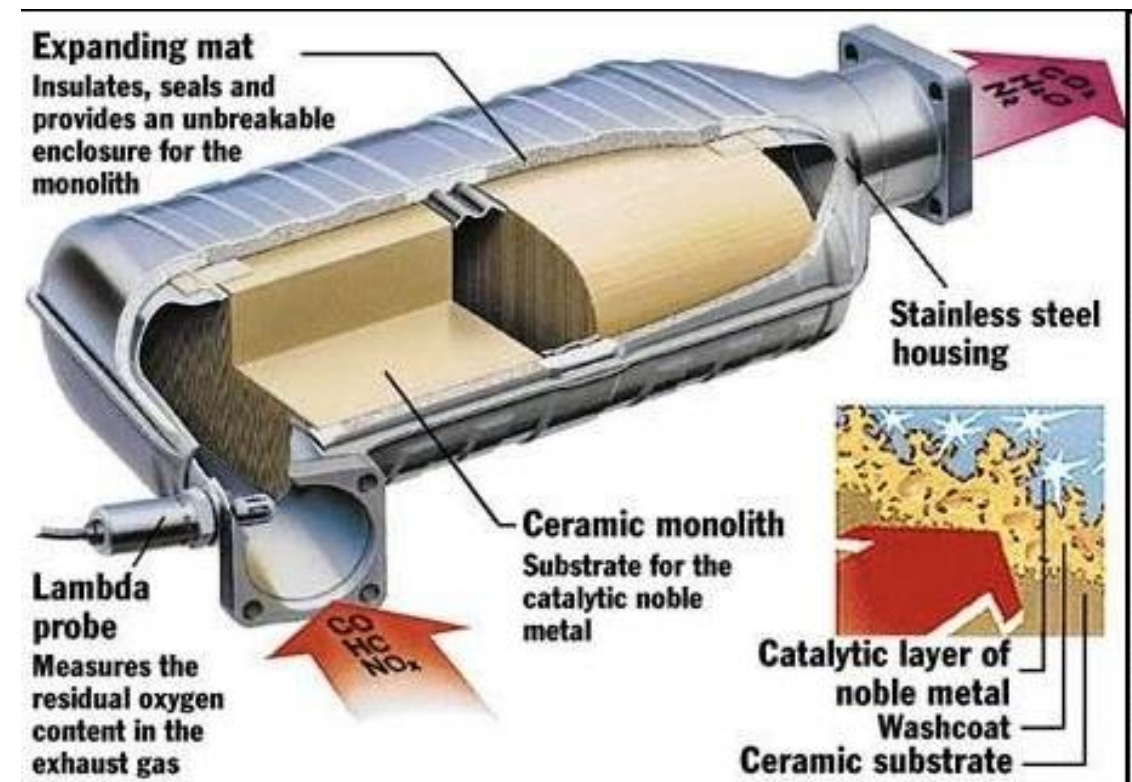


Heterogenní katalýza

Katalyzátor výfukových plynů

- katalyzátor je pevný, nanesený na porézním nosiči (teplotně stabilní – keramika, korund...)
- vysoký povrch katalyzátoru = větší prostor pro reakci
- musí být zajištěn dobrý kontakt mezi povrchem katalyzátoru a reaktanty – míchání, tlakový spád
- heterogenní katalyzátory obecně: oxidy kovů, čisté kovy

katalyzátor výfukových plynů:
keramický nosič
aktivní vrstva: Pt, Rh
Pt: oxidace CO a uhlovodíků na CO₂ a vodu
Rh: redukce NO_x na N₂



Výukové cíle

- rychlostní rovnice
- kinetika prvního řádu
- princip katalýzy