
Kinetika chemických reakcí



Rýchlosť chemických reakcií – úvod

- Rýchlosť / tempo / intenzita sú veličiny ktorými po kvantitatívnej stránke opisujeme zmeny vlastností prostredia v čase.
- Aj pri hodnotení procesov prebiehajúcich v prírode (či už v súvislosti s kontamináciou, šírením znečistenia, vývojom situácie) si často kladieme otázku, ako či a ako rýchlo sa mení koncentrácia určitého kontaminantu v prostredí.
- Odpoveď na danú otázku nutne súvisí s chemickou kinetikou, ktorá sa zaoberá rýchlosťou chemických reakcií, ich mechanizmami, jednotlivými krokmi a faktormi ktoré ju ovplyvňujú.
- Vieme, že rôzne reakcie prebiehajú rôznou rýchlosťou. Oxidácia napr. metánu, alebo izooktánu (prítomného v benzíne) kyslíkom bude prebiehať oveľa rýchlejšie, ako povedzme oxidácia Fe^{2+} na Fe^{3+} .

Čo má vplyv na rýchlosť chemických reakcií ?

- povaha reaktantov: skupenstvo, miešateľnosť (v prípade kvapalín), rozpustnosť (v prípade tuhých látok), chemická štruktúra – komplexný faktor, priestorové usporiadanie atómov, väzby medzi nimi, ich povaha, stabilita väzieb
- Koncentrácia reaktantov
- Teplota (resp. energetický impulz)
- Prítomnosť katalyzátora – t.j. látky (chemického individua) ktorá má za následok urýchlenie reakcie, pričom množstvo katalyzátora na začiatku reakcie je rovnaké ako na konci → nespotrebuje sa

Rýchlosť reakcie

- odráža rýchlosť zmeny koncentrácie reaktantov a produktov. Všeobecná rýchlosť reakcie predstavuje rovnakú hodnotu bez ohľadu na to, ktorý reaktant alebo produkt slúžia ako východisko kvantifikácie rýchlosti.



$$\text{rýchlosť reakcie} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{g} \frac{\Delta[G]}{\Delta t} = \frac{1}{h} \frac{\Delta[H]}{\Delta t}$$

- Vo výraze má $\Delta[X]/\Delta t$ zápornú hodnotu, ak X označuje reaktant, aby bola rýchlosť reakcie kladné číslo. Pre účel získania jednej hodnoty pre reakciu je potrebné vydeliť všetky rýchlosti príslušnými stechiometrickými koeficientmi

Rýchlosť reakcie (príklad: dve plynné látky v objeme 1L pri 230°C)

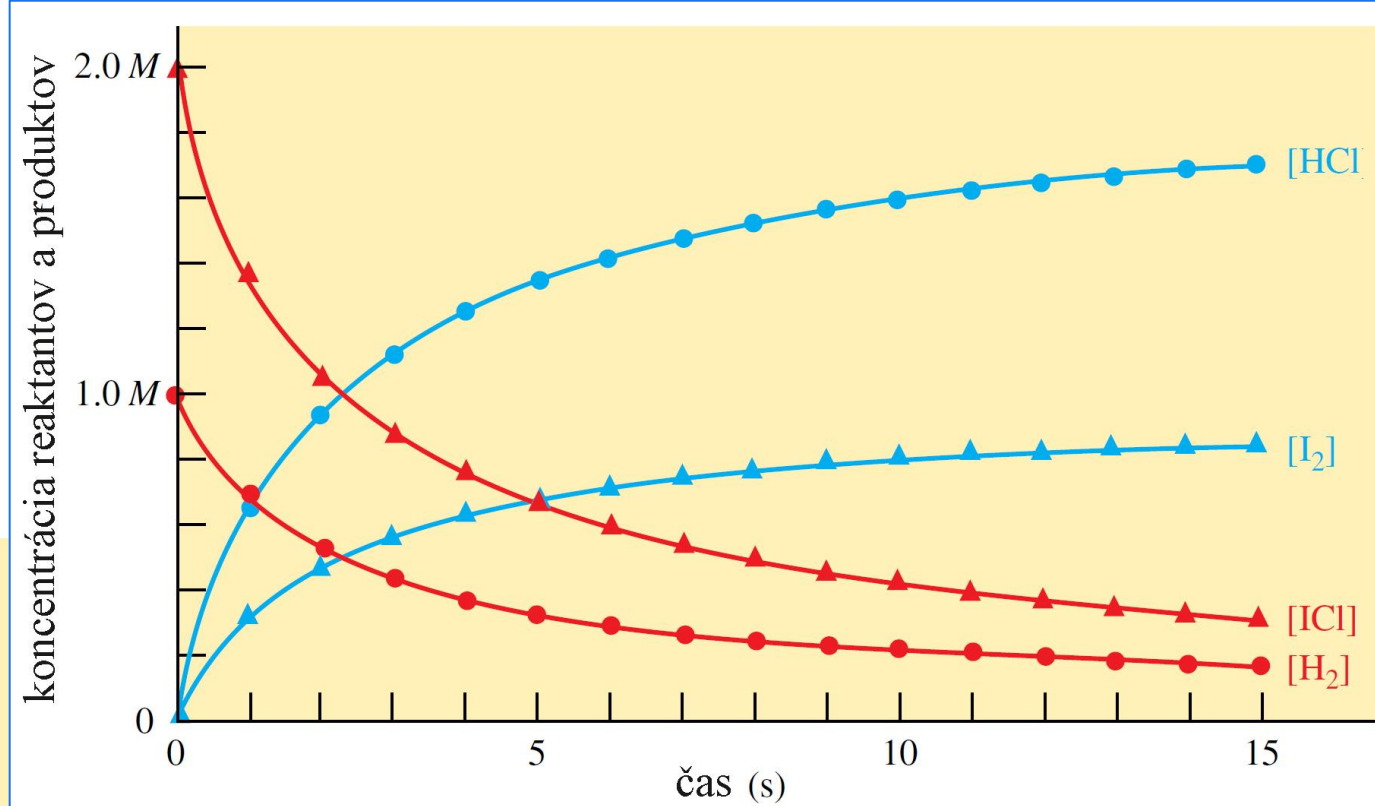
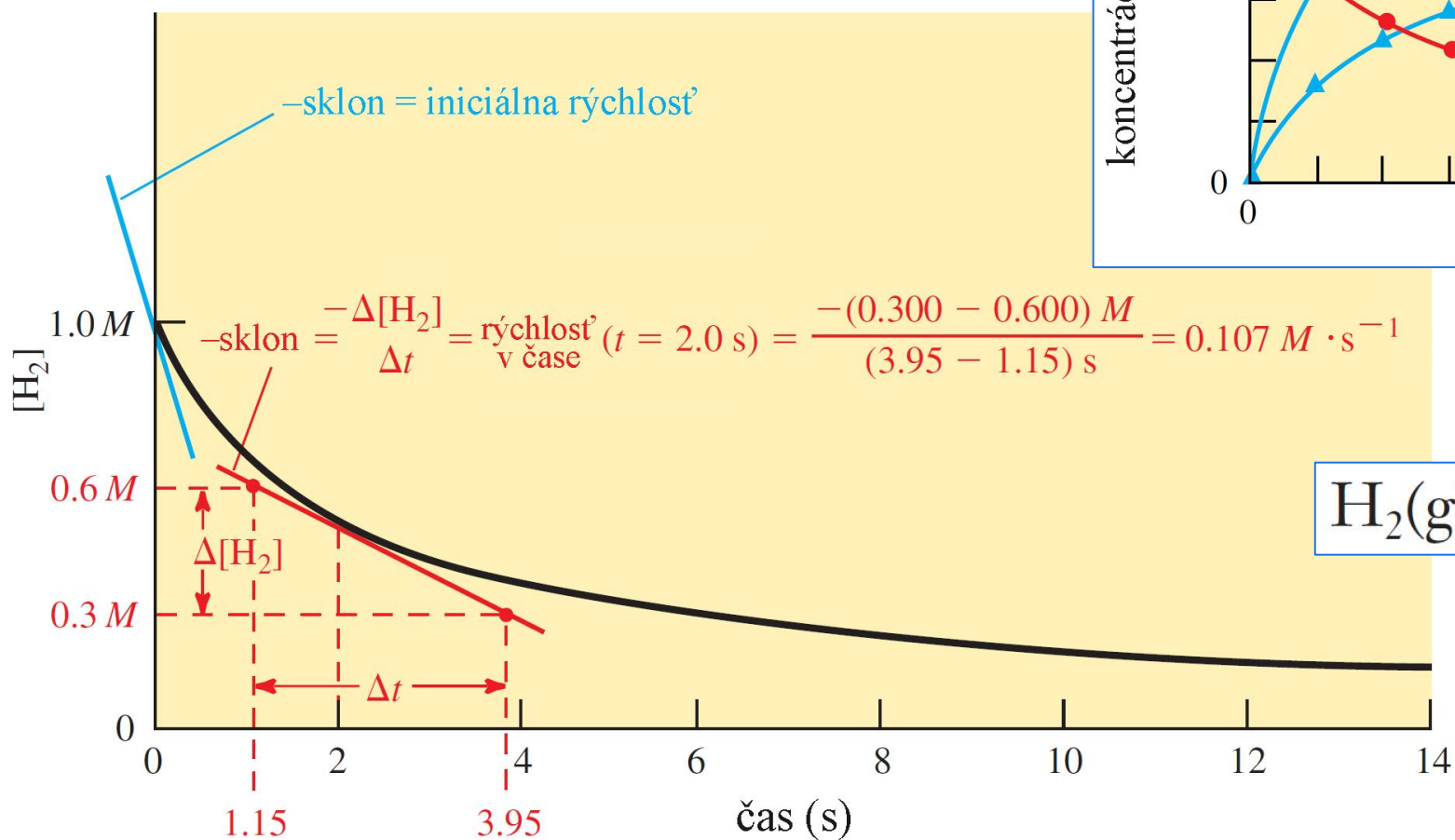


$$\text{rýchlosť reakcie} = \left(\begin{array}{c} \text{rýchlosť} \\ \text{poklesu} \\ [\text{H}_2] \end{array} \right) = \frac{1}{2} \left(\begin{array}{c} \text{rýchlosť} \\ \text{poklesu} \\ [\text{ICl}] \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{rýchlosť} \\ \text{nárastu} \\ [\text{I}_2] \end{array} \right) = \frac{1}{2} \left(\begin{array}{c} \text{rýchlosť} \\ \text{nárastu} \\ [\text{HCl}] \end{array} \right)$$

$$\text{rýchlosť reakcie} = - \left(\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} \right) = - \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta[\text{ICl}]}{\Delta t} \right) = \left(\frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta[\text{HCl}]}{\Delta t} \right)$$

Rýchlosť reakcie

zmena koncentrácií reagujúcich látok v čase



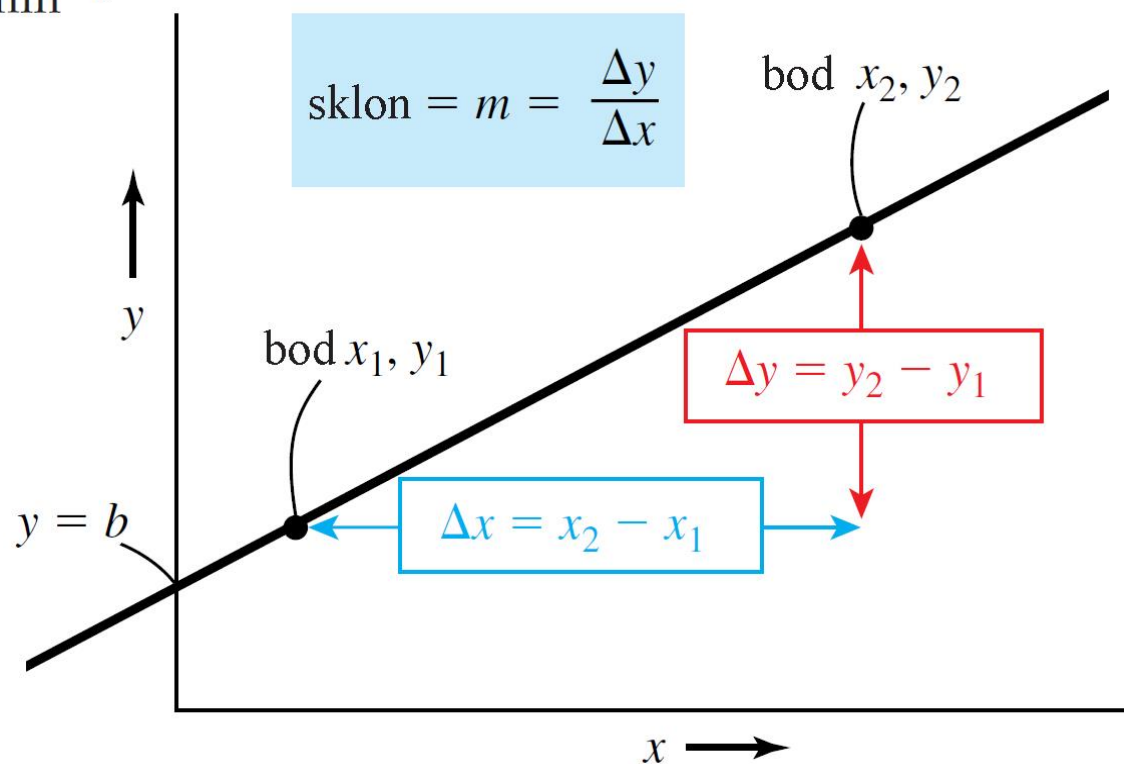
Rýchlosť reakcie

- sklon priamky (dotyčnice) ako indikátor, napr. momentálnej rýchlosti reakcie
- jednoduchý prístup → na určenie sklonu priamky vyberieme ľubovoľné dva body na priamke, napríklad P a Q. Z ich súradníc vypočítame:

$$\text{sklon} = \frac{\text{zmena vertikál (y)}}{\text{zmena horizontál (x)}} = \frac{(-1.83) - (0.27)}{(8.5 - 1.5) \text{ min}} = -0.3 \text{ min}^{-1}$$

$$k = -\frac{\text{sklon}}{a} = -\frac{-0.3 \text{ min}^{-1}}{1} = 0.3 \text{ min}^{-1}$$

všeobecná rovnica priamky: $y = mx + b$



Rýchlostná rovnica

- pre reakciu, v ktorej sú A, B, . . . reaktanty, má všeobecný tvar

$$\text{rýchlosť} = k[A]^x[B]^y \dots$$

- Konštanta k sa nazýva špecifická rýchlostná konštanta pre reakciu pri určitej T . Hodnoty exponentov x a y a rýchlostnej konštanty k nemajú nevyhnutný vzťah ku koeficientom v vyváženej chemickej rovnici a pre celkovú reakciu a musia sa určiť experimentálne.
- Exponenty ktorými sa koncentrácie umocňujú (x a y) sú zvyčajne malé celé čísla alebo nula, avšak v niektorých prípadoch môže ísť o zlomky prípadne negatívne hodnoty. Exponent = 1 $\rightarrow$ rýchlosť je priamo úmerná koncentrácii reagujúcej látky. Druhá mocnina $\rightarrow$ rýchlosť je priamo úmerná druhej mocnine koncentrácie. Ak je exponent 0 $\rightarrow$ rýchlosť je od koncentrácie reagujúcej látky nezávislá (stačí iba jej prítomnosť). Hodnoty exponentov označujú tzv. **poriadok reakcie** vzhľadom k danej látke. Celkový poriadok reakcie je daný súčtom poriadkov reaktantov ($x + y$).



$$r = k[\text{NO}]^2$$

druhý poriadok pre NO; druhý celkovo



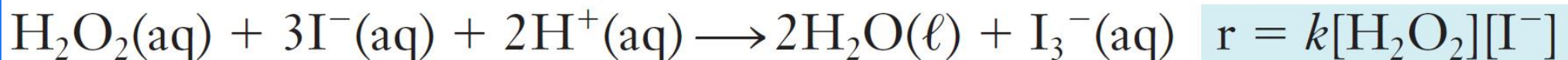
$$r = k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$$

prvý poriadok pre NO₂ a prvý pre F₂;
druhý celkovo



$$r = k[\text{NO}_2]^2$$

druhý poriadok pre NO₂;
druhý celkovo



$$r = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$$

prvý poriadok pre H₂O₂ a prvý pre I⁻;
nulový poriadok pre H⁺; druhý poriadok celkovo

Poriadky (exponenty) vo výraze rýchlostnej rovnice sa môžu, ale aj nemusia zhodovať s koeficientmi vyváženej rovnice. Neexistuje spôsob, ako predpovedať poriadok reakcie na základe vyváženej chemickej rovnice. Poriadky sa musia určiť experimentálne.

Poznámka: r = označenie pre rýchlosť reakcie

Špecifická rýchlostná konštanta (k) – zopár poznámok:

- keď zistíme poriadok reakcie, určíme hodnotu k pre reakciu (pre určité podmienky) na základe experimentálnych dát
- hodnota sa vzťahuje na špecifickú reakciu, ktorú reprezentuje jej vyvážená rovnica
- jednotky k závisia od celkového poriadku reakcie
- nemení sa so zmenou koncentrácie reaktantov ani produktov
- nemení sa v čase
- vzťahuje na reakciu pri konkrétnej teplote (mení sa ak zmeníme T)
- závisí od toho, či je prítomný katalyzátor

Interpretácia rýchlostnej rovnice – príklad

- Majme hypotetickú rovnicu: $A + B + C \rightarrow \text{produkty}$, $\text{rýchlosť} = k[A][B]^2$
- Čo sa stane s rýchlosťou reakcie, keď (a) Zdvojnásobíme koncentráciu A bez zmeny koncentrácie B alebo C. (b) Zdvojnásobíme koncentráciu B bez zmeny koncentrácie A alebo C. (c) Zdvojnásobíme koncentráciu C bez zmeny koncentrácie A alebo B. (d) Zdvojnásobíme všetky tri koncentrácie súčasne.
- Vidíme, že rýchlosť je priamo úmerná prvej mocnine [A]. Nemeníme [B] ani [C]. Zdvojnásobenie [A] spôsobí, že sa reakčná rýchlosť zvýši faktorom $2^1 = 2$, takže sa reakčná rýchlosť zdvojnásobí.
- Keďže rýchlosť je priamo úmerná druhej mocnine [B], teda $[B]^2$ a nemeníme [A] ani [C], zdvojnásobenie [B] (zvýšenie [B] faktorom 2) spôsobí, že sa reakčná rýchlosť zvýši faktorom $2^2 = 4$.
- Reakčná rýchlosť je nezávislá od [C], takže zmena [C] nespôsobí žiadnu zmenu reakčnej rýchlosti.
- Zdvojnásobenie všetkých koncentrácií by spôsobilo zmeny opísané v (a), (b) a (c) súčasne. Rýchlosť by sa v dôsledku zmeny [A] zvýšila 2-násobne, v dôsledku zmeny [B] 4-násobne a zmenou [C] by nebola ovplyvnená. Výsledkom je, že rýchlosť reakcie sa zvýši $2^1 \times 2^2 = 8$ -násobne.

Koncentrácia vs. čas

- Často chceme poznať koncentráciu reaktantu, ktorá by zostala po uplynutí určitého času, alebo ako dlho by trvalo, kým sa dané množstvo reaktantov spotrebuje.
- Rovnicu, ktorá spája koncentráciu a čas, nazývame integrovaná rýchlostná rovnica. Možno ju tiež použiť na výpočet polčasu rozpadu $t_{1/2}$ reaktantu, čo je čas potrebný na to, aby sa polovica reaktantu premenila na produkt(y).
- Integrovaná rýchlostná rovnica a polčas rozpadu sa líšia pre reakcie rôzneho poriadku.

Reakcie prvého poriadku

- Pri reakciách $aA \rightarrow$ produkty, ktoré prebiehajú podľa prvého poriadku má integrovaná rýchlostná rovnica tvar:

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) = akt$$

- Kde $[A]_0$ je koncentrácia reaktantu A na začiatku reakcie a $[A]$ je jeho koncentrácia v čase t (neskôr). Zo vzťahu vyjadríme t :

$$t = \frac{1}{ak} \ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right)$$

- Pre tzv. polčas ($t_{1/2}$) platí, že vtedy zreagovala polovica pôvodného $[A]_0$, takže polovica zostane. Inak povedané, v polčase platí $[A] = \frac{1}{2} [A]_0$.

$$t_{1/2} = \frac{1}{ak} \ln \frac{[A]_0}{\frac{1}{2}[A]_0} = \frac{1}{ak} \ln 2 \quad \rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak} = \frac{0.693}{ak}$$

- V reakciách prvého poriadku polčas rozpadu nezávisí od počiatkovej koncentrácie A_0 .

Reakcie druhého poriadku

- Pri reakciách $aA \rightarrow$ produkty, ktoré prebiehajú podľa druhého poriadku má integrovaná rýchlostná rovnica tvar:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = akt$$

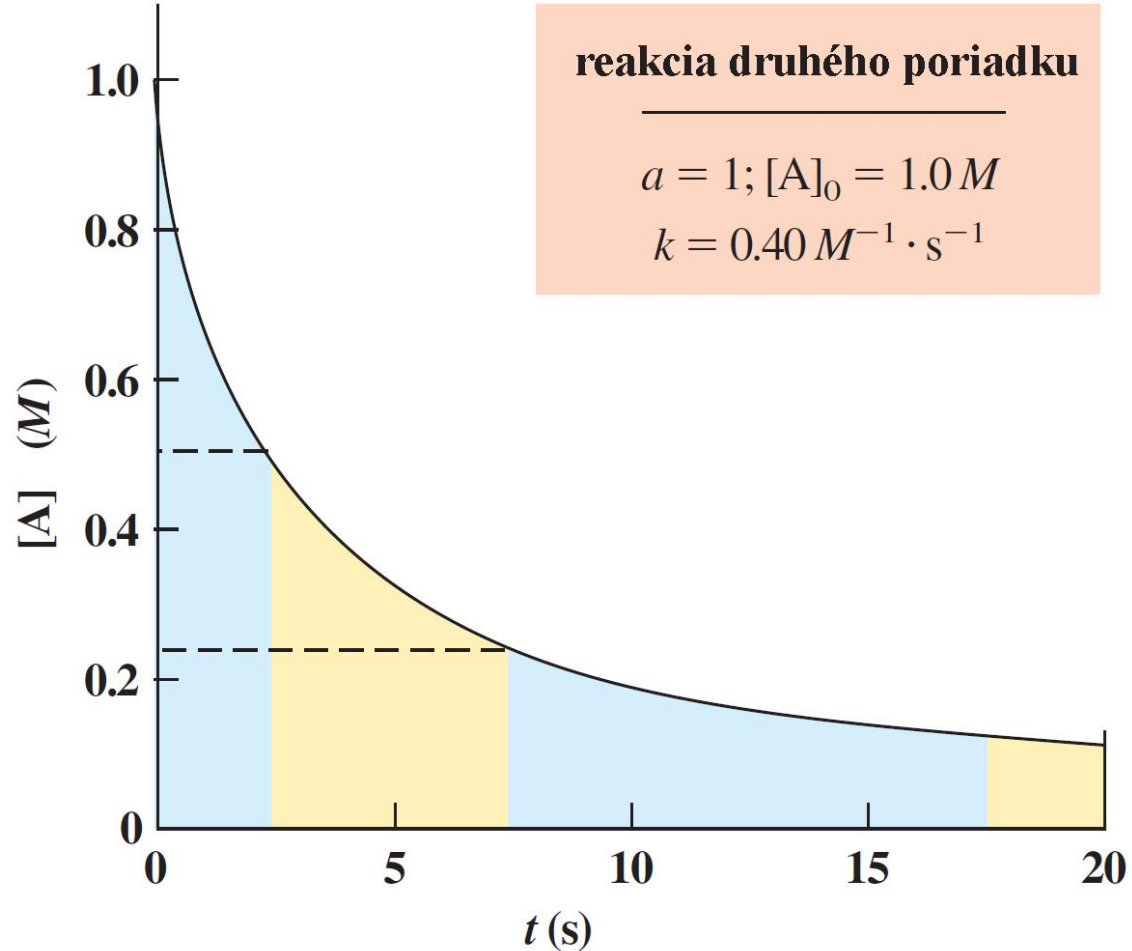
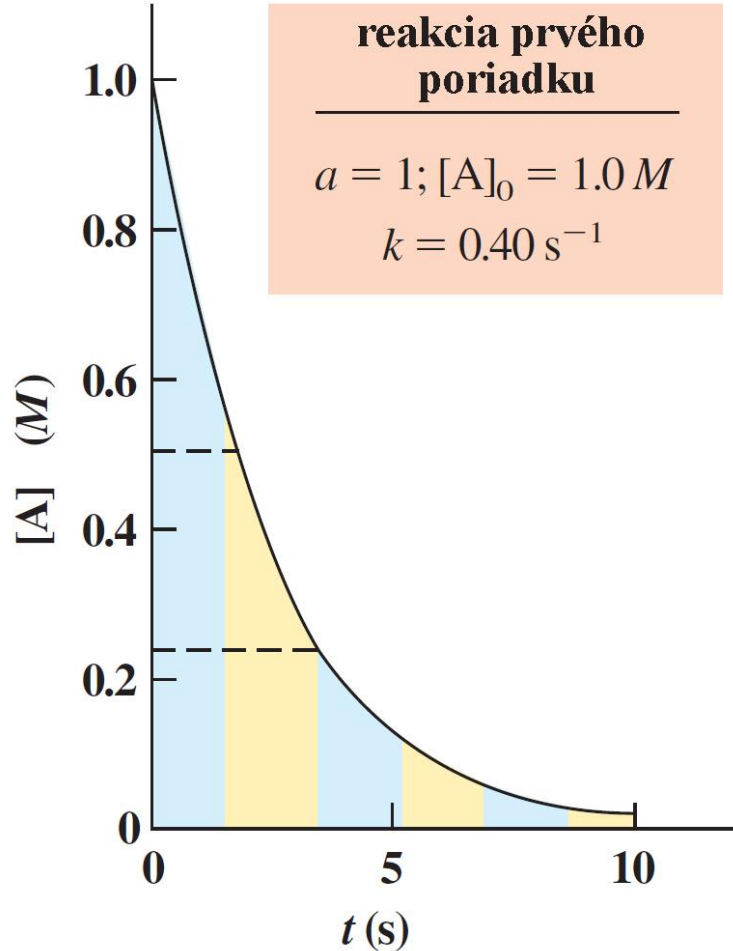
- Podobne ako v predchádzajúcom prípade $[A]_0$ je koncentrácia reaktantu A na začiatku reakcie a $[A]$ je jeho koncentrácia v čase t (neskôr). Ak uvažujeme o polčase $t_{1/2}$ bude platiť $[A] = \frac{1}{2} [A]_0$ čiže:

$$\frac{1}{\frac{1}{2}[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = akt_{1/2}$$

- Zjednodušením a vyjadrením $t_{1/2}$ dostaneme vzťah medzi rýchlostnou konštantou a $t_{1/2}$.

$$t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}$$

- V tomto prípade hodnota $t_{1/2}$ závisí od počiatočnej koncentrácie A_0



- Graf vľavo zobrazuje závislosť koncentrácie od času pre reakciu prvého poriadku. Počas prvého polčasu (1,73 s) koncentrácia A klesne z 1 M na 0,5 M. Za ďalších 1,73 s koncentrácia opäť klesne na polovicu, z 0,5 M na 0,25 M atď'. Pre reakciu prvého rádu $t_{1/2}$ ($t_{1/2} = \ln 2 / ak = 0,693 / ak$) nezávisí od koncentrácie na začiatku.
- Graf vpravo znázorňuje závislosť koncentrácie od času pre reakciu druhého poriadku. Hodnoty a , $[A]_0$ a k sú rovnaké ako v predchádzajúcom prípade. Počas prvého polčasu (2,5 s) klesne koncentrácia A z 1 M na 0,5 M. Následne klesne opäť na polovicu v rozmedzí 2,5 až 7,5 s, takže druhý polčas rozpadu je 5 s. Polčas rozpadu začínajúci pri 0,25 M je 10 s. Pre reakciu druhého rádu je $t_{1/2}$ ($t_{1/2} = 1 / ak[A]_0$) nepriamo úmerný koncentrácii na začiatku.

Reakcie nultého poriadku

- Pri reakciách $aA \rightarrow$ produkty, ktoré prebiehajú podľa nultého poriadku, kde rýchlosť reakcie nezávisí na koncentrácii.

$$\text{rýchlosť} = -\frac{1}{a} \left(\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \right) = k$$

- Integrovaná rýchlostná rovnica má tvar:

$$[A] = [A]_0 - akt$$

- Vzťah pre polčas:

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$$

Za konštantných podmienok je rýchlosť konštantná, ale môže sa meniť, ak sa zmenia iné premenné. Zdanlivá „konštantnosť“ rýchlosti platí iba vtedy, keď faktory určujúce k zostávajú fixné. Napr.:

- Teplota: k sa mení s teplotou (platí Arrheniova rovnica). Ak sa teplota zmení, zmení sa aj rýchlosť.
- Dostupnosť katalyzátora: Na katalytických povrchoch prebieha veľa reakcií nultého poriadku (napríklad rozklad amoniaku na platinovom povrchu). Reakcia je nultého rádu iba vtedy, keď je povrch nasýtený molekulami reaktantov. Ak povrch nie je nasýtený (napr. pri nízkych koncentráciách), reakcia prestáva byť nultého rádu a rýchlosť klesá.
- Intenzita svetla (pri fotochemických reakciách): Ak reakčná rýchlosť závisí od toku fotónov a nie od koncentrácie reaktantov, potom zmena intenzity svetla zmení rýchlosť.

Ako zistiť, ktorú rovnicu použiť na riešenie konkrétneho problému?

- Podstatný rozdiel medzi jednoduchou formou rýchlostnej rovnice a integrovanou je, že jednoduchý výraz pre rýchlosť spája rýchlosť a koncentráciu, zatiaľ čo integrovaná rovnica narába s časom a koncentráciou.
- Keď potrebujeme nájsť rýchlosť, ktorá zodpovedá konkrétnym koncentráciám, alebo koncentrácii potrebné na dosiahnutie požadovanej rýchlosti, použijeme jednoduchú formu rýchlostnej rovnice; keď je v probléme zahrnutý čas, integrovaná rýchlostná rovnica je lepšou voľbou.
- pre oba typy rovníc je potrebné si zvoliť medzi nultým, prvým alebo druhým poriadkom
- Pri rozhodovaní môže byť nápomocné:
 - a. Vyjadrenie problému môže explicitne uvádzať, aký je poriadok reakcie.
 - b. Môže byť uvedený výraz rýchlostnej rovnice, aby bolo možné určiť poriadok reakcie z exponentov v danom výraze.
 - c. Môžu byť uvedené jednotky špecifickej rýchlostnej konštanty ktoré sú charakterické pre poriadok reakcie.

poriadok	jednotky k
0	$M \cdot \text{čas}^{-1}$
1	čas^{-1}
2	$M^{-1} \cdot \text{čas}^{-1}$

Rovnice a reakčné poriadky (zhrnutie)

	poriadok		
	nultý	prvý	druhý
rovnica rýchlosti	$r = k$	$r = k[A]$	$r = k[A]^2$
integrovaná forma	$[A] = [A]_0 - akt$	$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = akt$	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = akt$
polčas, $t_{1/2}$	$\frac{[A]_0}{2ak}$	$\frac{\ln 2}{ak} = \frac{0.693}{ak}$	$\frac{1}{ak[A]_0}$

V literatúre sa stretávame s rôznymi výrazmi; napr. novšie zdroje neuvádzajú člen "a", ktorý vyjadruje koncentráciu uvažovanej látky na začiatku. V pôvodných vzťahoch sa pri "k" používal pomer x/a (kde x je zreagované množstvo v čase t , čiže $a - x = [A]$) a nie priamo koncentrácia. Okrem toho sa pri reakciách 1. poriadku namiesto pomeru logaritmov používa vo vyjadrení ich rozdiel, čo zodpovedá rôznym algebraickým úpravám.

nultý: $[A] = [A]_0 - kt$

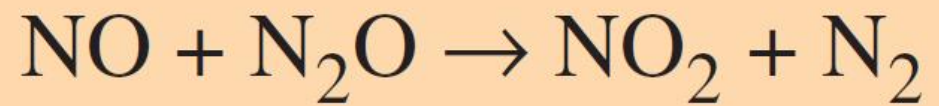
prvý: $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$

druhý: $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

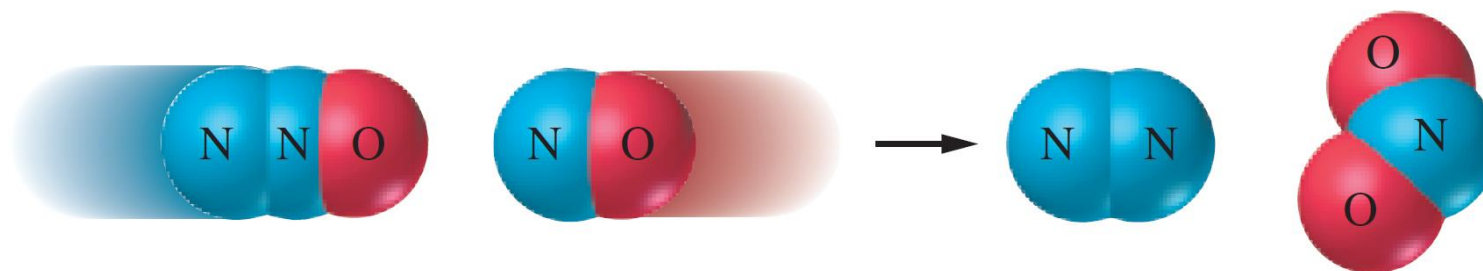
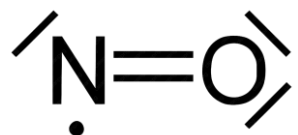
$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = \ln[A]_0 - \ln[A]$$

Kolízia molekúl (elementárnych častíc) reagujúcich látok

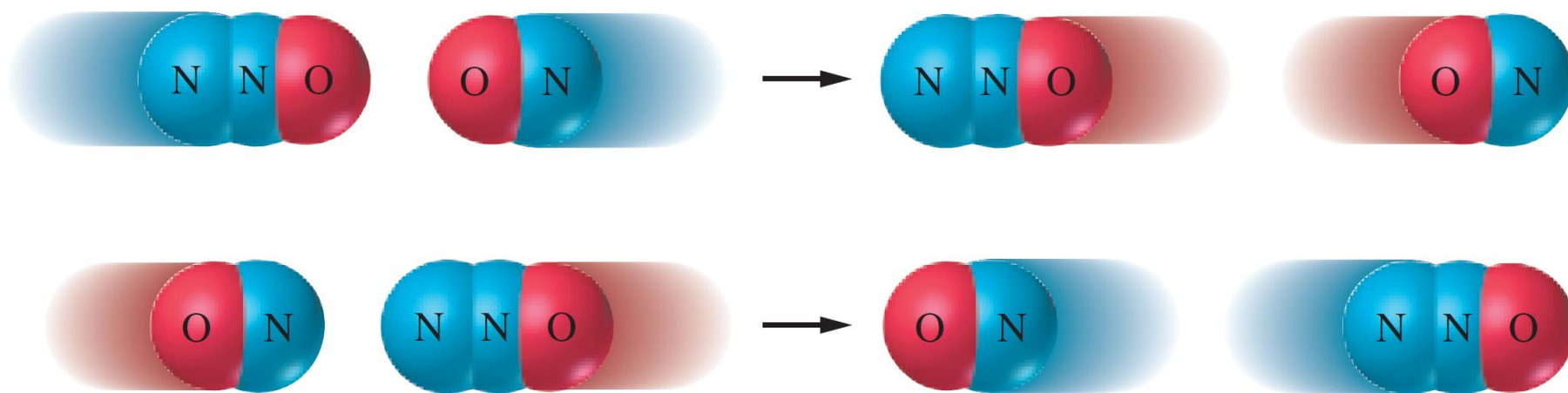
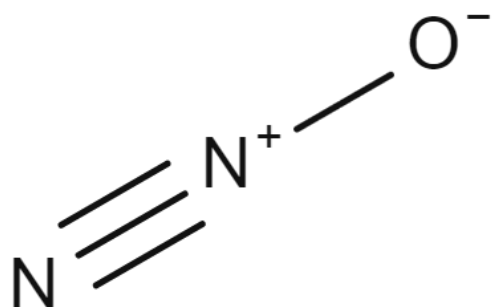
- Aby chemická reakcia mohla prebehnúť, musí dôjsť ku kolízií chemických indivíduí (atómov, iónov, molekúl,...), avšak kolízia samotná nezaručuje, že dôjde k reakcii.
- Podstatným parametrom ovplyvňujúcim reaktivitu látok je teplota (a v prípade plynov aj tlak). Pripomeňme si, že priemerná kinetická energia určitého množstva molekúl je úmerná ich absolútnej teplote. Pri vyšších teplotách má viac molekúl dostatok energie na reakciu.
- Ako už bolo naznačené dôležitým faktorom je samotná štruktúra látok, polarita väzieb, distribúcia náboja v rámci štruktúry látky.
- S tým úzko súvisí fakt, že pre zreagovanie látok je podstatná vzájomná orientácia molekúl, resp. štruktúrnych jednotiek reagujúcich látok.



vzájomná orientácia molekúl,
resp. častíc pri kolízii je dôležitá
pre priebeh reakcie



(a) kolízia priaznivá pre reakciu



(b) kolízie nepriaznivé pre reakciu

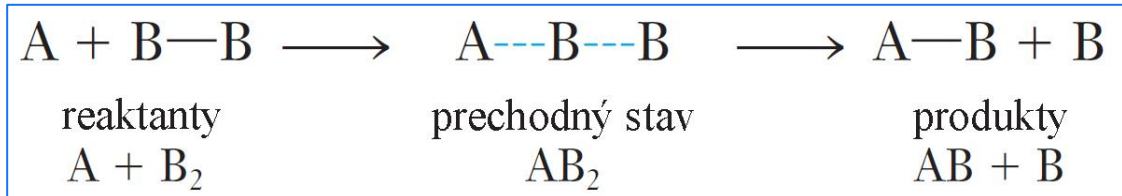
Teória prechodného stavu

- Chemické reakcie zahŕňajú tvorbu a zánik chemických väzieb. Energia spätá s chemickou väzbou je forma potenciálnej energie. Reakcie sú sprevádzané zmenami potenciálnej energie. Zvážme hypotetickú reakciu prebiehajúcu pri určitej teplote.

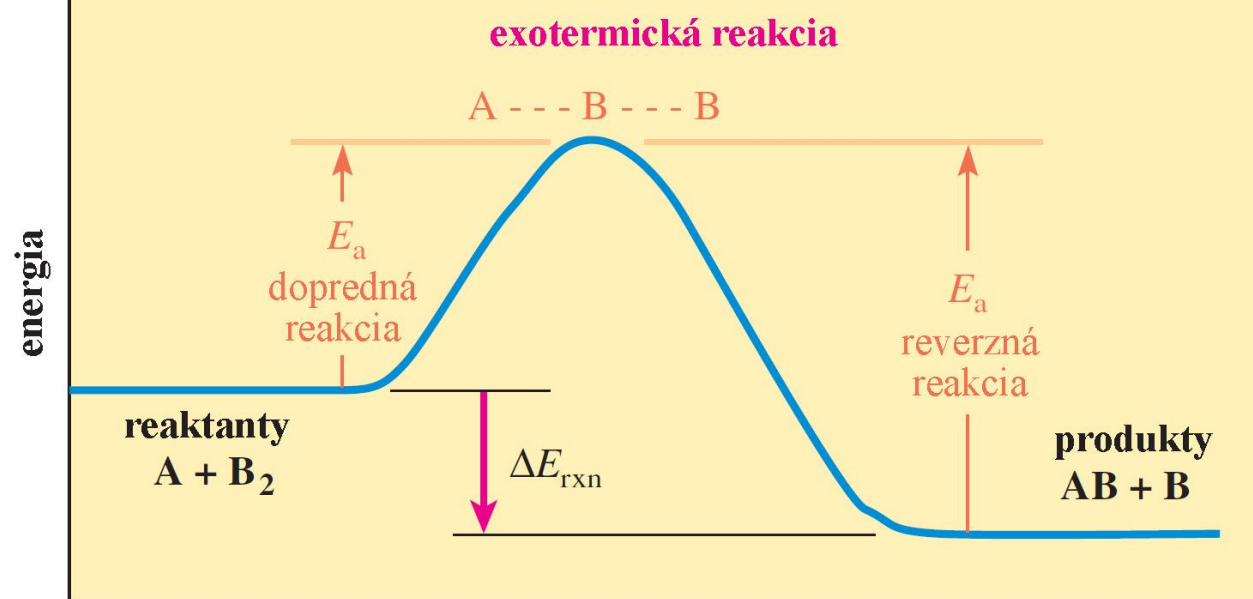


- Zmeny potenciálnej energie reagujúcich látok a produktov pri reakcii sa dajú graficky znázorniť a porovnať základný energetický stav reaktantov a základný energetický stav produktov. Energia uvoľnená (alebo spotrebovaná) pri reakcii je daná rozdielom dvoch energetických hladín, čo súvisí so zmenou entalpie, ΔH^0_{rxn}
- Aby došlo k reakcii a tvorbe chemických väzieb, musia byť niektoré väzby prerušené. K tomu môže dôjsť iba vtedy, ak je pre zrážku molekúl charakteristická dostatočná kinetická energia, umožňujúca prekonať potenciálnu E pôsobiacu v prospech existujúcich väzieb. Podľa teórie prechodného stavu, reaktanty prechádzajú krátkodobým, vysoko-energetickým stavom, nazývaným a prechodný stav, pred tým ako vzniknú produkty.

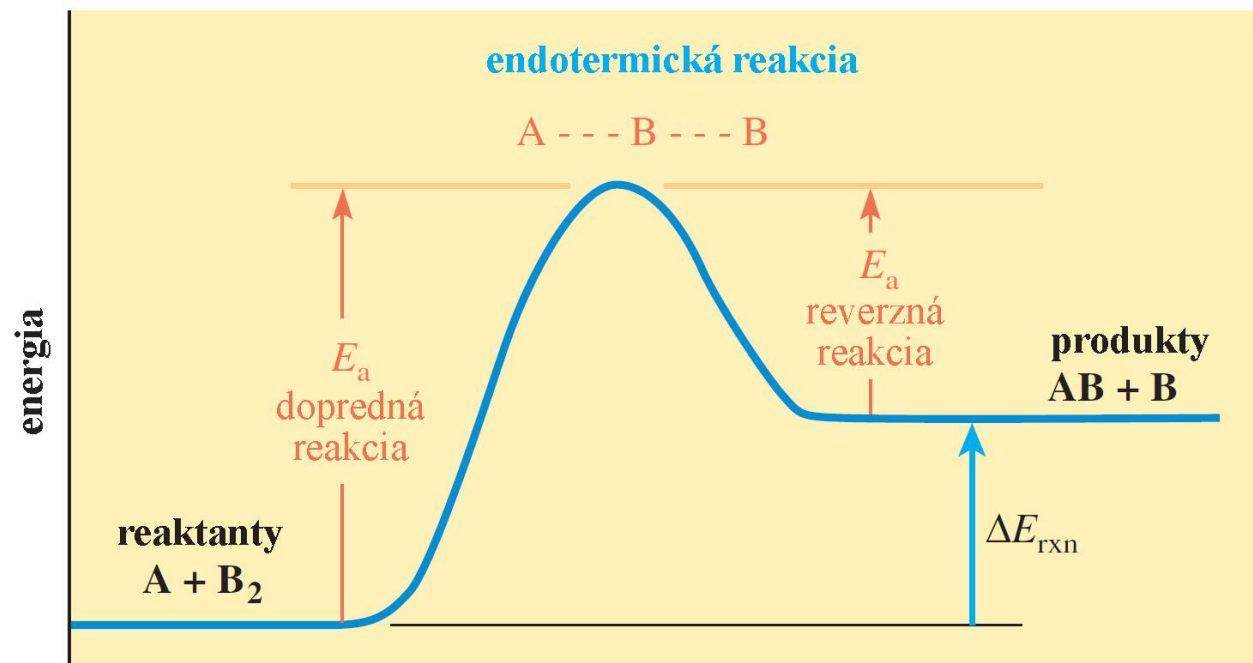
Teória prechodného stavu



Aktivačná energia (alebo aktivačná bariéra, E_a), je kinetická energia, ktorú musia mať molekuly reaktantov aby dosiahli prechodný stav. Ak molekuly A a B_2 nemajú pri kolízii potrebné množstvo E , reakcia nemôže prebehnúť. Ak majú dostatok E na prekonanie bariéry a dosiahnutie prechodného stavu, reakcia môže pokračovať. Keď atómy prejdú z prechodného stavu do fázy tvorby produktov, uvoľní sa E . Ak reakcia vedie k čistému "zisku" E a do okolia sa jej vráti viac ako sa spotrebovalo pri aktivácii, reakcia je exotermická. Ak reakcia vedie k čistej "strate" (absorpcii) E , čiže pri premene prechodného stavu na produkty sa jej uvoľní menej v porovnaní s E_a , reakcia je endotermická. Čisté uvoľnenie energie je E_{rxn} .



priebeh reakcie

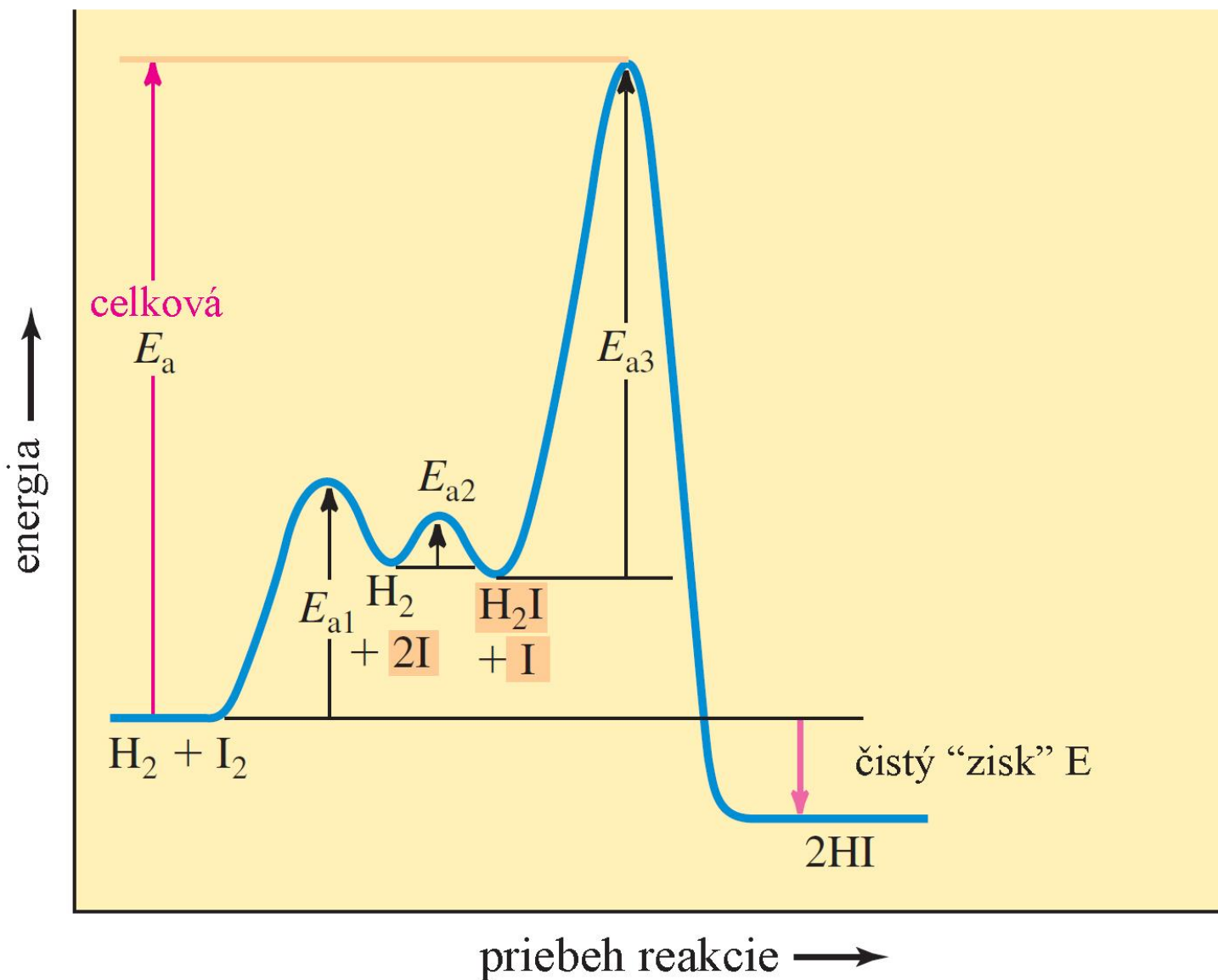


priebeh reakcie

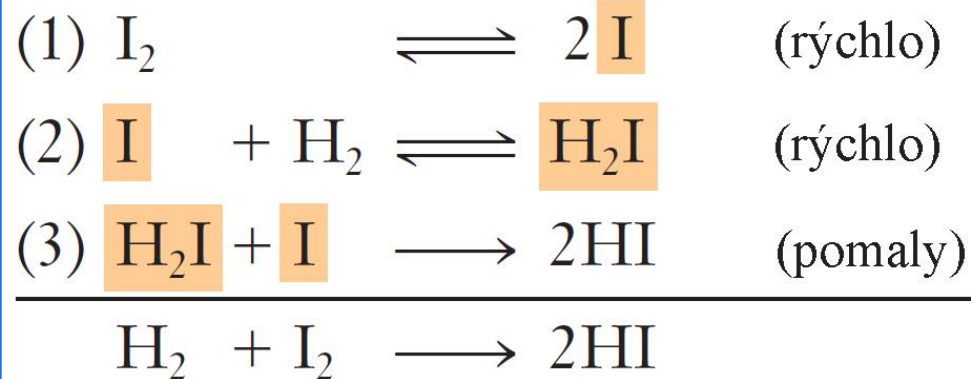
Reakčný mechanizmus a vyjadrenie reakčnej rýchlosti

- Niektoré reakcie prebiehajú v jednom kroku, ale väčšina reakcií prebieha v sérii elementárnych (čiastkových) krokov. V mnohých mechanizmoch je však jeden krok oveľa pomalší ako ostatné. Cesta, ktorou reakcia prebieha, sa nazýva reakčný mechanizmus.
- Celková reakcia nikdy nemôže prebehnúť rýchlejšie ako jej najpomalší elementárny krok.
- Tento najpomalší krok rýchlosť-určujúci krok reakcie. Analogicky si predstavme, že často jazdíme vzdialenosť 120 km rýchlosťou 60 km/h, čo trvá 2 hodiny. Jedného dňa sa však na trase stane nehoda, ktorá spôsobí niekoľkohodinové zdržanie. Po prejdení miesta nehody obnovíme rýchlosť 60 km/h. Ak by celkový čas tejto cesty bol 4 hodiny, priemerná rýchlosť by bola $120 \text{ km} / 4 \text{ hodiny}$, čiže iba 30 km/h.
- Vyvážená rovnica pre celkovú reakciu sa rovná súčtu všetkých jednotlivých základných krokov, vrátane všetkých, ktoré by mohli nasledovať po kroku určujúcom rýchlosť. Znovu zdôrazňujeme, že exponenty rýchlostnej rovnice sa nemusia nutne zhodovať s koeficientmi celkovej vyváženej rovnice.

Reakčný mechanizmus



Jedna z prvých kinetických štúdií zahŕňala reakciu vodíka a jódu v plynnej fáze za vzniku jodovodíka. Zistilo sa, že reakcia je prvého poriadku pre vodík aj jód.



Teplota: Arrheniova rovnica

- Priemerná kinetická energia molekúl je úmerná ich absolútnej teplote. Pri určitej teplote T_1 má určitý podiel molekúl reaktantov dostatočnú kinetickú energiu $KE > E_a$, aby pri zrážke zreagovala a vytvorila produkt(y) reakcie. Pri vyššej teplote, má väčšia časť molekúl potrebnú aktivačnú energiu a reakcia prebieha rýchlejšie.
- Na základe experimentálnych pozorovaní Svante Arrhenius navrhol matematický vzťah medzi aktivačnou energiou, absolútnou teplotou a špecifickou rýchlostnou konštantou reakcie.

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad \text{logaritmický tvar} \rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

- V danom výraze je A konštanta s rovnakými jednotkami ako rýchlostná konštanta. Rovná sa podielu kolízií so správnou orientáciou, pri zhodnej – jedno molárnej koncentrácii reaktantov. R je univerzálna plynová konštanta, vyjadrená rovnakými energetickými jednotkami v čitateli ako sa používajú pri E_a . Napríklad, keď je E_a známe v J/mol, je vhodná hodnota $R = 8,314 \text{ J/mol K}$. Jednotka „mol“ sa tu interpretuje ako „mol reakcie“.

Teplota: Arrheniova rovnica $k = Ae^{-E_a/RT}$ logaritmický tvar $\rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

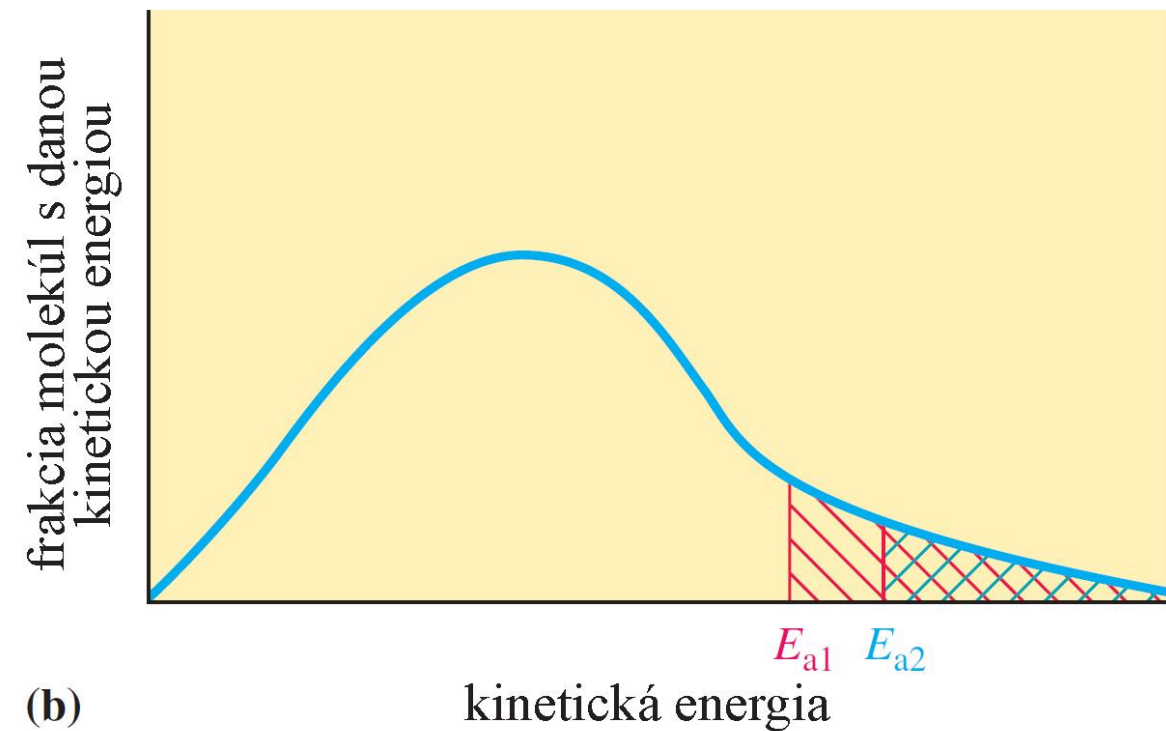
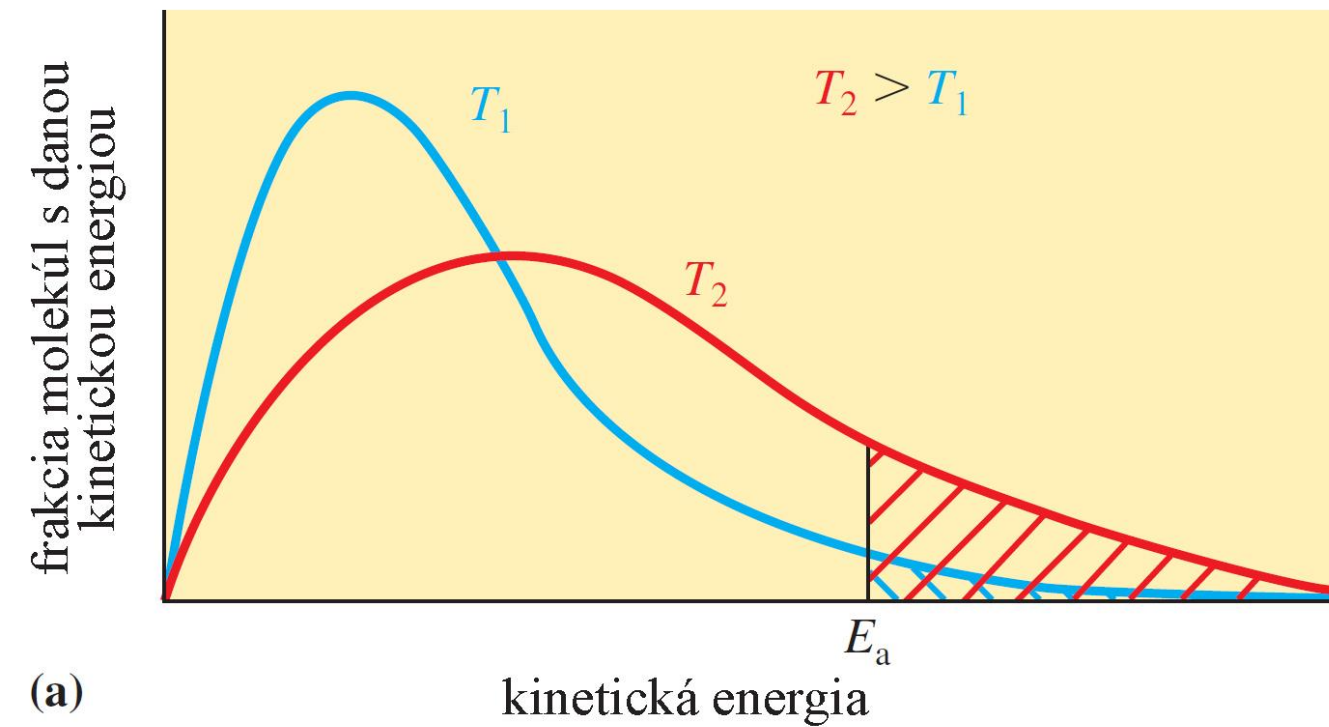
- Čím väčšia je hodnota E_a , tým menšia je hodnota k a tým pomalšia je rýchlosť reakcie (za inak nezmenených podmienok). Je to preto, že dochádza k menšiemu počtu zrážok s dostatočnou energiou na prekonanie vysoko-energetickej bariéry.
- Arrheniova rovnica predpovedá, že zvýšenie T vedie k rýchlejšej reakcii pri rovnakej E_a a koncentrácii reagujúcich látok.

ak sa T zvýši $\Rightarrow \frac{E_a}{RT}$ pokles $\Rightarrow -\frac{E_a}{RT}$ nárast $\Rightarrow e^{-E_a/RT}$ nárast $\Rightarrow k$ nárast $\Rightarrow$ reakcia sa zrýchli

- Pozrime sa, ako sa rýchlostná konštanta mení s teplotou pre danú reakciu. Predpokladajme, že aktivačná energia a faktor A sa s teplotou nemenia. Arrheniova rovnicu pre reakciu môže zohľadňovať dve rôzne teploty.

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{50,000 \text{ J/mol}}{(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})} \left(\frac{1}{300 \text{ K}} - \frac{1}{310 \text{ K}} \right) = 0.647$$
$$\frac{k_2}{k_1} = 1.91 \approx 2$$



(a) Vplyv teploty na počet / množstvo molekúl, ktoré majú kinetickú energiu väčšiu ako E_a . Pri T_2 má vyšší podiel molekúl aspoň E_a , aktivačnú energiu. Plocha medzi distribučnou krivkou a horizontálnou osou je úmerná celkovému počtu prítomných molekúl. Celková plocha je rovnaká pri T_1 a T_2 . Tieňované oblasti predstavujú počet častíc, ktoré presahujú aktivačnú energiu E_a .

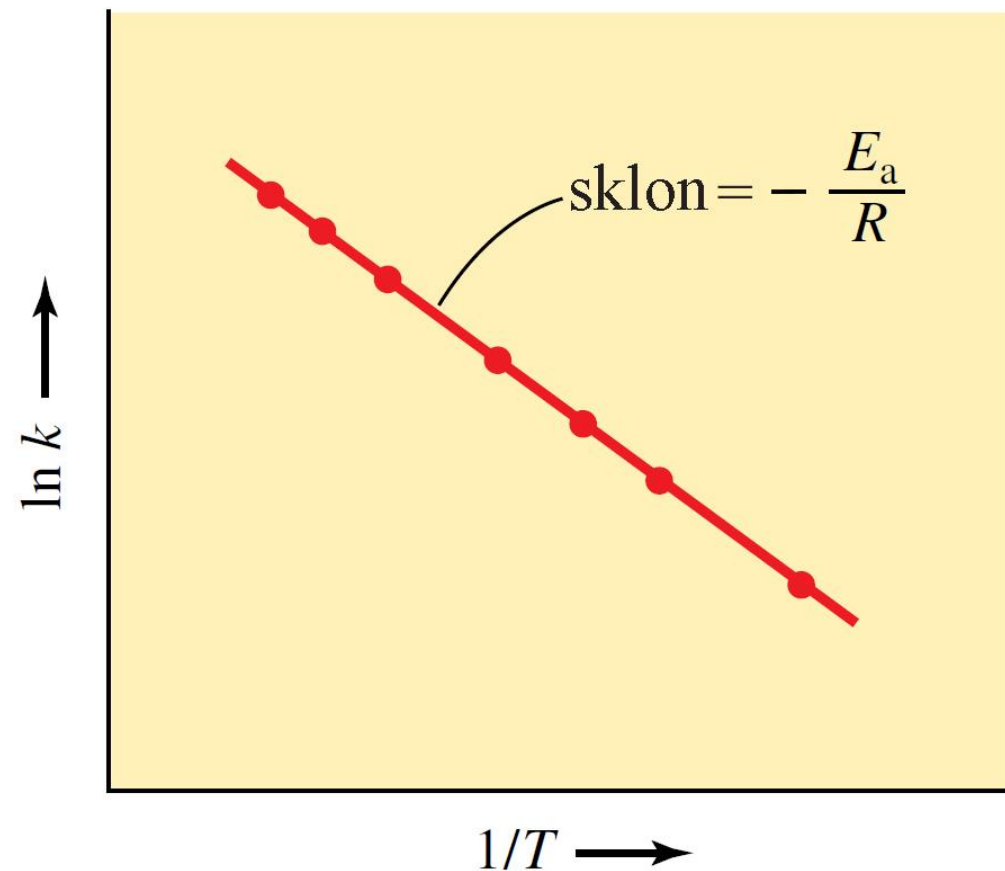
(b) Uvažujme dve hypotetické reakcie 1 a 2, kde aktivačná energia reakcie 1 je menšia ako aktivačná energia reakcie 2 – to znamená, že $E_{a1} < E_{a2}$. Pri akejkoľvek danej teplote má väčší podiel molekúl energie presahujúce E_{a1} ako tie, ktoré presahujú E_{a2} , takže reakcia 1 by mala vyššiu špecifickú rýchlostnú konštantu k ako reakcia 2 pri rovnakých koncentráciách reaktantov.

Arrheniova rovnica: určenie aktivačnej E pomocou grafického znázornenia

- Keď si zoberieme logaritmický tvar Arrheniovej rovnice a porovnáme ho s rovnicou priamky, vidíme možnosti ako členy Arrheniovej rovnice dosadiť do rovnice priamky.

$$\underbrace{\ln k}_{\downarrow y} = - \underbrace{\left(\frac{E_a}{R}\right)}_{\downarrow m} \underbrace{\left(\frac{1}{T}\right)}_{\downarrow x} + \underbrace{\ln A}_{\downarrow b}$$

- Hodnota faktora frekvencie zrážok, A, je takmer konštantná pri miernych zmenách teploty. Preto možno $\ln A$ interpretovať ako konštantný člen rovnice (priesečník). Sklon priamky získanej vynesением $\ln k$ oproti $1/T$ sa rovná $-E_a/R$. To nám umožňuje určiť hodnotu aktivačnej energie zo sklonu priamky.



Účinok katalyzátora

- napr. cér (Ce^{4+}) oxiduje ióny tália (Tl^+) v roztoku; táto reakcia môže byť katalyzovaná pridaním malého množstva rozpustnej soli obsahujúcej ióny mangánu (Mn^{2+}). Mn pôsobí ako homogénny katalyzátor.



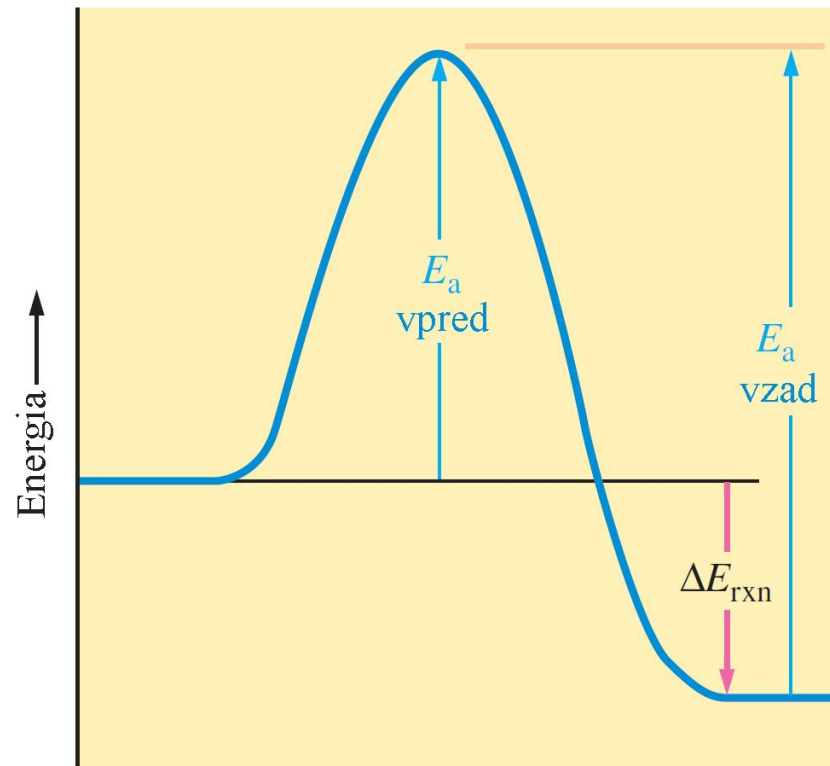
- časť katalyzátora Mn^{2+} reaguje v kroku 1, ale rovnaké množstvo sa regeneruje v kroku 3 a je teda k dispozícii na opätovnú reakciu. Dva ióny zobrazené na oranžovom pozadí (Mn^{3+} a Mn^{4+}) sú reakčné medziprodukty. Ióny Mn^{3+} sa tvoria v kroku 1 a spotrebúvajú sa v rovnakom množstve v kroku 2; podobne sa ióny Mn^{4+} tvoria v kroku 2 a spotrebúvajú sa v rovnakom množstve v kroku 3.



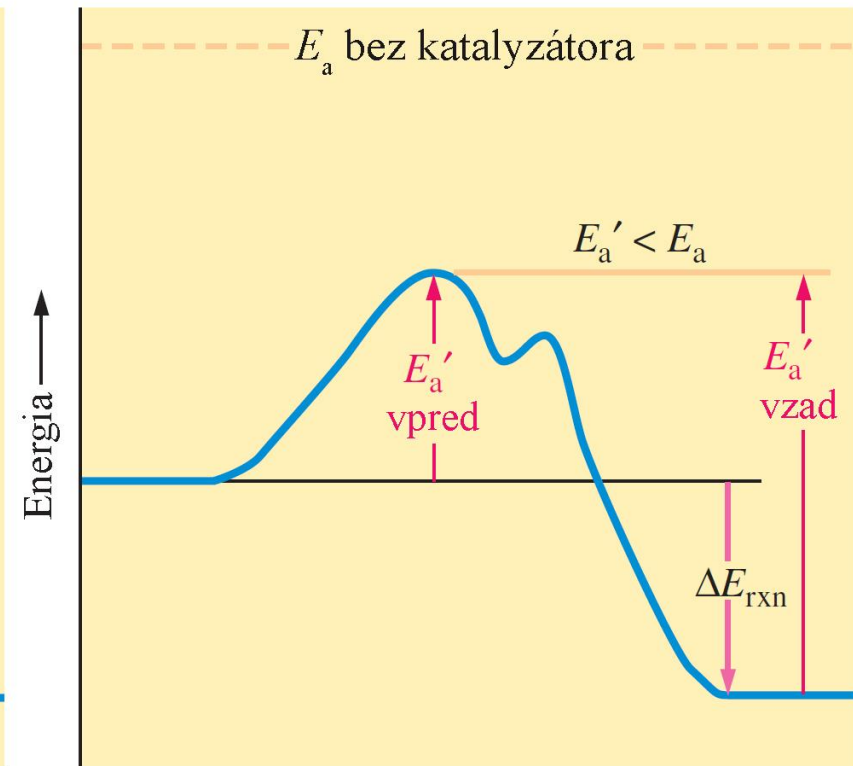
Účinok katalyzátora

Katalyzátor poskytuje odlišný mechanizmus, zodpovedajúci ceste s nižšou energiou, pre tvorbu produktov.

Katalyzovaná reakcia zvyčajne prebieha v niekoľkých krokoch, každý s vlastnou bariérou, ale celková energetická bariéra pre čistú reakciu, E_a , je nižšia ako bariéra pre nekatalyzovanú reakciu, E_a . Hodnota E_{rxn} reaktantov a produktov sa však nemení.

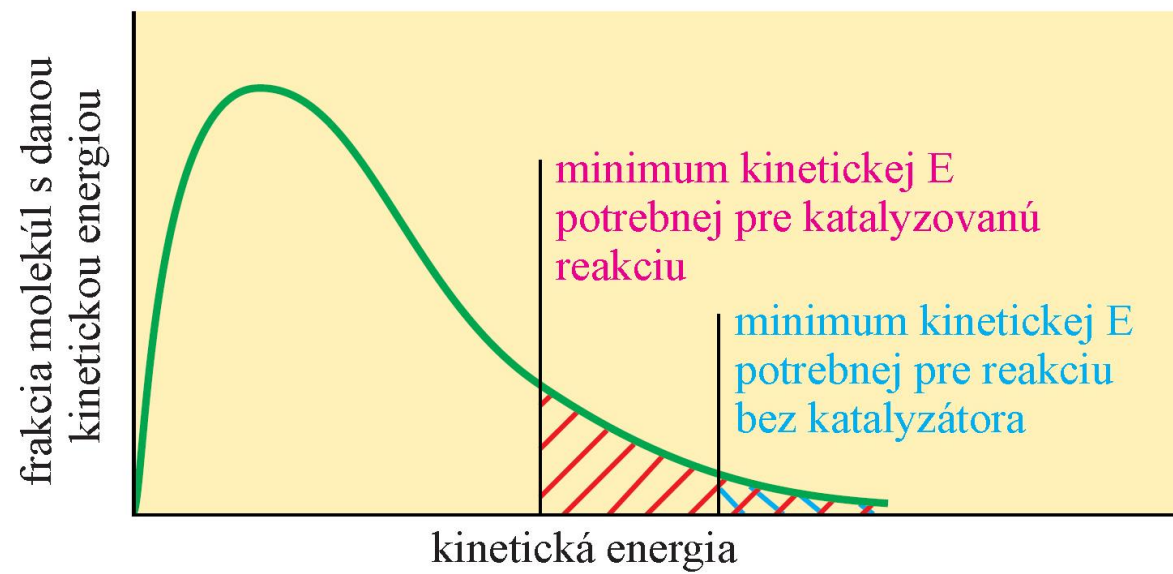


Priebeh reakcie bez katalyzátora



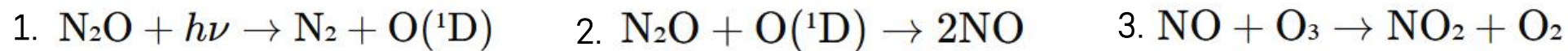
Priebeh reakcie s katalyzátorom

Keď je prítomný katalyzátor, energetická bariéra sa znižuje. Preto má viac molekúl minimálnu kinetickú energiu potrebnú na reakciu.



Kinetika reakcií v environmentálnom kontexte

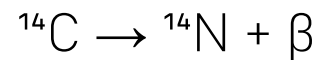
- Reakcie **nultého** poriadku: často ich pozorujeme pri reakciách, kde je reaktant v nadbytku alebo kde reakcia prebieha na povrchu (napr. katalyzátora).
- Rozklad oxidu dusného (N_2O) v stratosfére proces hrá podstatnú úlohu pri poškodzovaní ozónovej vrstvy; pri jeho rozklade vzniká reaktívna forma kyslíka, ktorá ďalej reaguje s N_2O za vzniku NO, ktorý následne reaguje s ozónom:



- Reakcia (1) prebieha podľa nultého poriadku. Po začatí reakcie sa rýchlosť rozkladu stáva nezávislou od koncentrácie N_2O , pretože rozklad je primárne "poháňaný" ultrafialovým žiarením, ktoré je konštantné.

Kinetika reakcií v environmentálnom kontexte

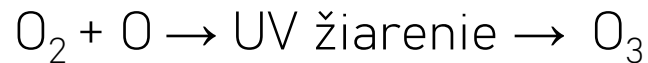
- V reakciách **prvého** rádu je rýchlosť reakcie priamo úmerná koncentrácii jedného reaktantu. Toto je bežné v mnohých environmentálnych procesoch, kde sa znečisťujúca látka alebo reaktant časom rozpadá.
- Rádioaktívny rozpad uhlíka (^{14}C). Ide o reakciu prvého poriadku, čo znamená, že rýchlosť rozpadu závisí iba od množstva prítomného uhlíka-14:



- Polčas ^{14}C je približne 5730 rokov, čo ho robí užitočným nástrojom pri rádiokarbónovom datovaní → odhad veku organických materiálov.
- Datovanie pomocou ^{14}C pomáha pochopiť vek biologického materiálu a posúdiť procesy uhlíkového cyklu. Uplatnenie ^{14}C analýzy v paleoklimatológii, archeológii a ekológii.

Kinetika reakcií v environmentálnom kontexte

- V reakciách **druhého** poriadku je rýchlosť úmerná druhej mocnine koncentrácie jednej reagujúcej látky alebo súčinu koncentrácií dvoch reaktantov.
- Tvorba ozónu (O_3) z molekulárneho kyslíka (O_2) v prítomnosti UV žiarenia je reakcia druhého poriadku:



- Reakcia závisí od koncentrácie molekulárneho kyslíka (O_2) aj atómového kyslíka (O), čo znamená, že rýchlosť tvorby ozónu sa zvyšuje so zvyšujúcou sa koncentráciou O_2 alebo O .

Kinetika reakcií v environmentálnom kontexte

- Transformačné procesy pesticídov (napr. malatión). Malatión je organofosfátový pesticíd, ktorý podlieha hydrolýze v pôde a vode. Reakcia sa riadi kinetikou prvého poriadku.
- $\text{Malatión} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Malaoxón} + \text{Iné produkty}$
- Mechanizmus: hydrolýza malatiónu je jednoduchá substitučná reakcia, pri ktorej voda (H_2O) nahrádza odstupujúcu skupinu na molekule malatiónu, čím vzniká malaoxón (toxickejšia zlúčenina) a ďalšie vedľajšie produkty.
- závisí iba od koncentrácie malatiónu. S klesajúcou koncentráciou malatiónu sa rýchlosť hydrolýzy úmerne spomaľuje.
- Environmentálny kontext:

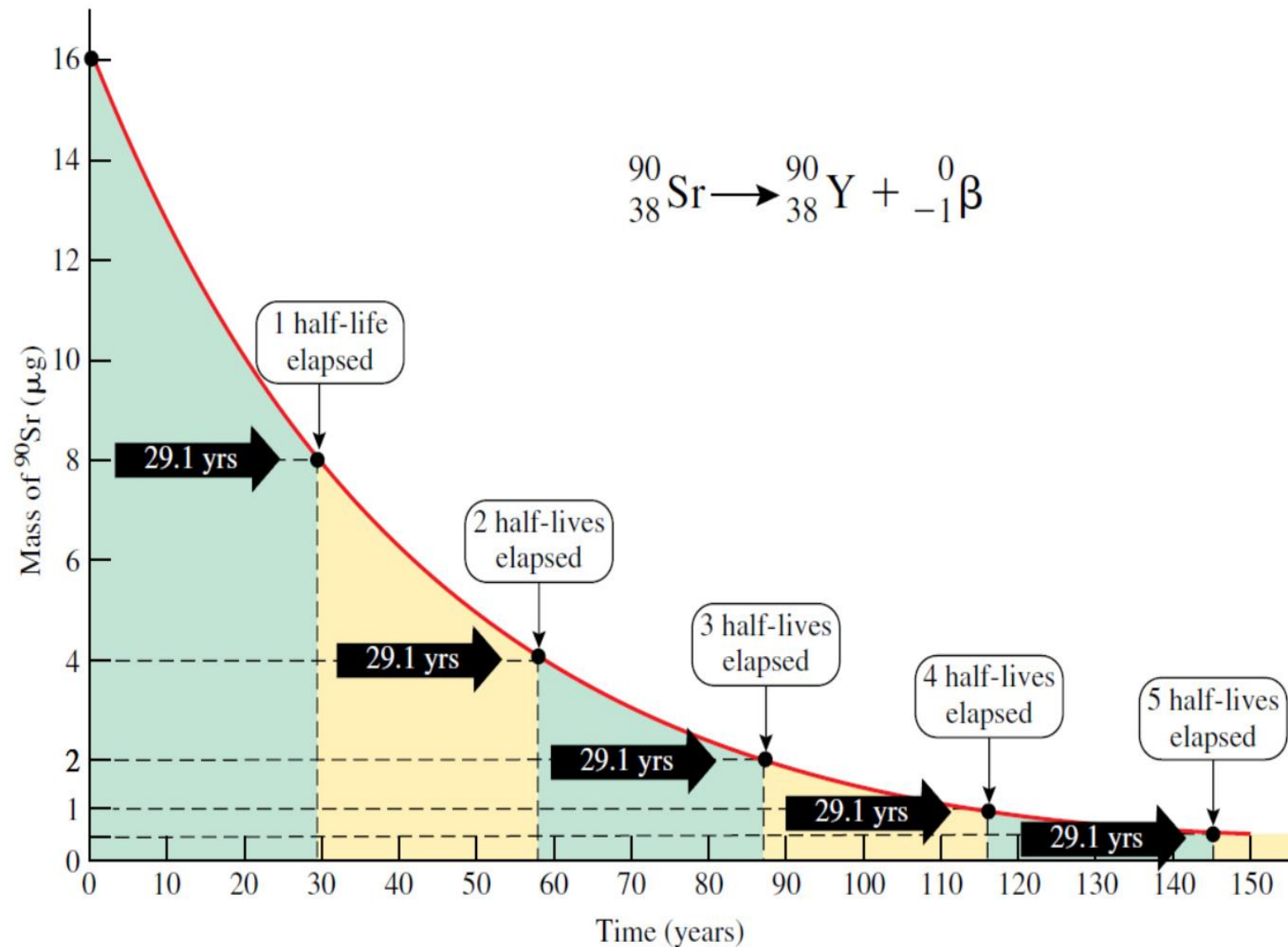
Vplyv na vodné ekosystémy a organizmy. Toxickejší malaoxón sa môže akumulovať v organizmoch a v potravovom reťazci.

Proces hydrolýzy je tiež dôležitým faktorom pretrvávania pesticídov v pôde a vode. Pochopenie jeho kinetiky pomáha pri hodnotení rizika kontaminácie a pri prípadnej sanácii znečistenia.

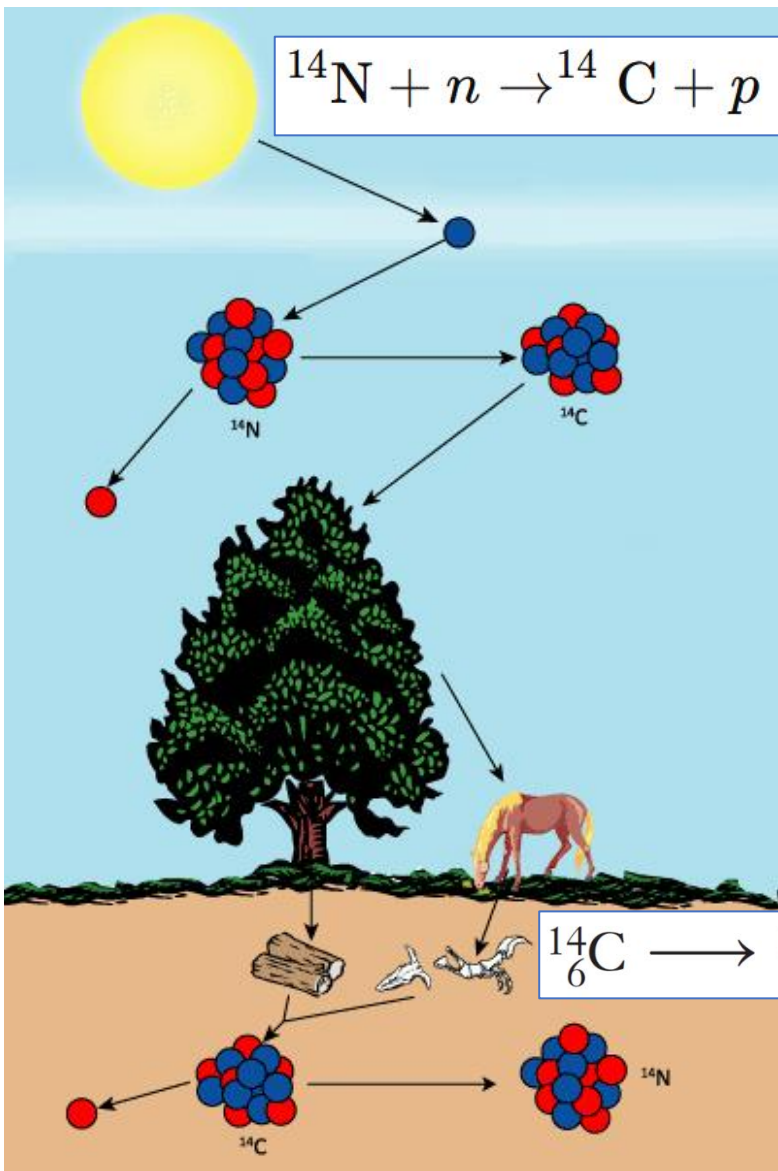
Reakciu môžu urýchliť faktory prostredia, ako je pH, teplota a prítomnosť katalyzátorov (napr. ióny kovov).

Premena vybraných rádionuklidov (reakcie prvého poriadku)

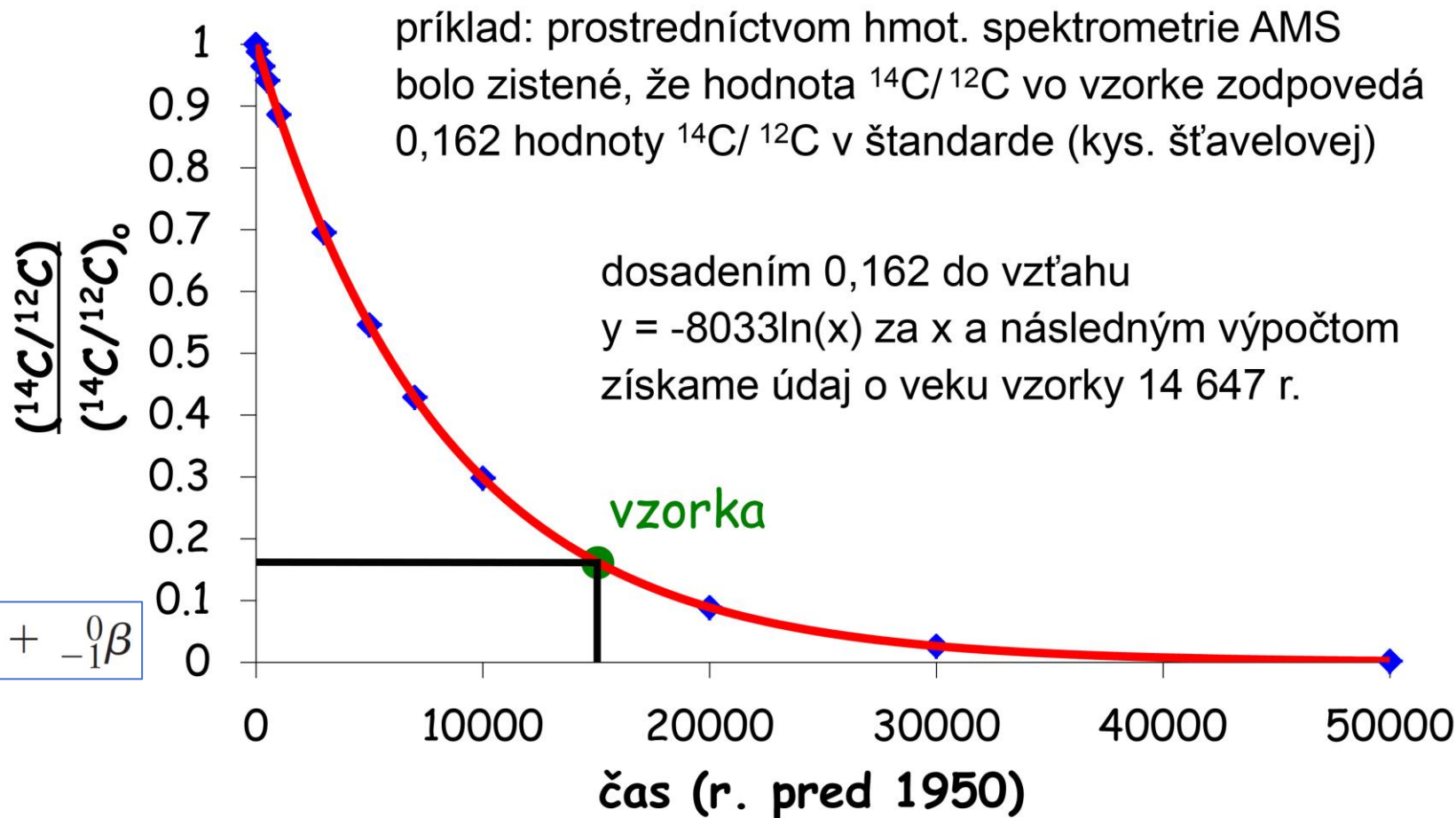
- Izotop ^{90}Sr bol (bol spolu s ďalšími rádionuklidmi) do atmosféry uvoľnený v dôsledku testovania jadrových zbraní. Nakoľko po chemickej stránke existuje podobnosť medzi Sr a Ca, v súčasnosti nachádzame Sr v merateľných množstvách v rôznych biologických materiáloch, tkanivách, pletivách alebo tekutinách, ako sú mlieko, kosti, zuby, potraviny alebo vodné zdroje. Rozpad ^{90}Sr produkuje beta žiarenie s polčasom 28 rokov. Pokiaľ ide o vplyv ^{90}Sr na ľudské zdravie, vo vyšších množstvách môže prispieť k vzniku leukémie, alebo rakoviny kostnej drene.



Premena vybraných rádionuklidov (reakcie prvého poriadku, ^{14}C datovanie)



princíp metódy určovania veku fosílnych C materiálov: stanovený vek zodpovedá času od kedy prestala prebiehať látková výmena medzi materiálom vzorky a atmosférou.



Premena vybraných rádionuklidov (reakcie prvého poriadku, datovanie U rudy)

- Zistilo sa, že vzorka uránovej rudy obsahuje 4,64 mg ^{238}U a 1,22 mg ^{206}Pb . Odhadnite vek rudy. Polčas rozpadu ^{238}U je $4,51 \times 10^9$ rokov.
- Pôvodná hmotnosť ^{238}U sa rovná hmotnosti zostatkového ^{238}U vo vzorke plus hmotnosť ^{238}U , ktorá sa premenila na ^{206}Pb . Rýchlostnú konštantu k získame z hodnoty polčasu rozpadu ^{238}U . Pri výpočte času vychádzame z pomeru pôvodného množstva ^{238}U a zostatkového ^{238}U .

1. Najprv vypočítame množstvo ^{238}U , ktoré sa muselo rozpadnúť, aby vzniklo 1,22 mg ^{206}Pb .

$$\underline{?} \text{ mg } ^{238}\text{U} = 1.22 \text{ mg } ^{206}\text{Pb} \times \frac{238 \text{ mg } ^{238}\text{U}}{206 \text{ mg } ^{206}\text{Pb}} = 1.41 \text{ mg } ^{238}\text{U}$$

2. Vzorka teda pôvodne obsahovala $4,64 \text{ mg} + 1,41 \text{ mg} = 6,05 \text{ mg } ^{238}\text{U}$. Následne počítame rýchlostnú konštantu, pomocou vzťahu pre polčas.

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad \longrightarrow \quad k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{4.51 \times 10^9 \text{ y}} = 1.54 \times 10^{-10} \text{ y}^{-1}$$

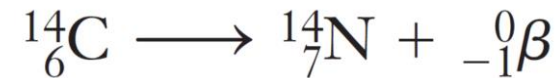
3. keď máme konštantu k a pomer pôvodného a zostatkového ^{238}U , môžeme vypočítať čas $\rightarrow$ zistíme, že vek U rudy je cca 1,7 miliardy rokov.

$$\ln \left(\frac{A_0}{A} \right) = kt$$
$$\ln \left(\frac{6.05 \text{ mg}}{4.64 \text{ mg}} \right) = (1.54 \times 10^{-10} \text{ y}^{-1})t$$
$$\ln 1.30 = (1.54 \times 10^{-10} \text{ y}^{-1})t$$

$$\frac{0.262}{1.54 \times 10^{-10} \text{ y}^{-1}} = t \quad \longrightarrow \quad t = 1.70 \times 10^9$$

Premena vybraných rádionuklidov (datovanie)

- Opísané dva príklady datovania sú odlišné
- V prípade ^{14}C metódy je princíp stanovenia založený iba na jednej reakcii, ktorá má polčas 5730 rokov



- Pri datovaní uránovej rudy sme koncepciu značne zjednodušili. ^{238}U sa totiž premieňa na ^{206}Pb cez niekoľko medzi produktov, ktoré sú súčasťou tzv. uránového rozpadového radu.
- Polčasy premeny jednotlivých rádionuklidov sú však natoľko nízke (v porovnaní s $4,51 \times 10^9$), že ich môžeme zanedbať; najväčšie skreslenie bude spôsobené zanedbaním premeny $^{234}_{92}\text{U} \rightarrow ^{230}_{90}\text{Th}$ s polčasom $2,47 \times 10^5$ rokov. Aj to však je pomerne akceptovateľná chyba pokiaľ ide o miliardy rokov. Číže, korektnejšie je vnímať vypočítanú hodnotu 1,7 miliardy rokov ako mierne podhodnotenú vzhľadom na “skutočný vek” rudy.

