Fyzikální chemie – kinetika

Adam Jaroš

Pedagogická fakulta Univerzity Karlovy

LS 2025/2026



PEDAGOGICKÁ
FAKULTA
Univerzita Karlova

1. Rychlost procesů
2. Submikroskopická perspektiva
3. Rychlostní rovnice
4. Reakční mechanismy

1. Rychlost procesů
2. Submikroskopická perspektiva
3. Rychlostní rovnice
4. Reakční mechanismy

Faktory ovlivňující rychlost reakce

- Koncentrace
  → více reaktantů, vyšší rychlost
- Teplota
  → vyšší teplota, vyšší rychlost
- Míchání
  → více míchání, vyšší rychlost
- Fáze a plocha povrchu
  → stejné fáze, vyšší rychlost
  → větší povrch, vyšší rychlost
- Rozpouštědlo
  → nižší viskozita, vyšší rychlost
  → slabší interakce, vyšší rychlost
- Katalýza
  → přítomnost katalyzátoru, vyšší rychlost

Experimentální stanovení

- Jak rychle se tedy proces děje?
- Časová závislost...
  - ...koncentrace (titrace)
  - ...hmotnosti vzorku (gravimetrie)
  - ...objemu vygenerovaného plynu
  - ...změna barvy (spektrofotometrie)
  - ...změna vodivosti/potenciálu/pH (elektrochemie)
  - ...změna chemického posunu (NMR)

Rychlostní rovnice

$$\mathrm{aA} + \mathrm{bB} \longrightarrow \mathrm{cC} + \mathrm{dD}$$

$$\begin{aligned} r &= \frac{1}{\nu_\mathrm{A}} \frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{a} \frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} \\ &= \frac{1}{\nu_\mathrm{B}} \frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{b} \frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t} \\ &= \frac{1}{\nu_\mathrm{C}} \frac{\mathrm{d}[\mathrm{C}]}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{c} \frac{\mathrm{d}[\mathrm{C}]}{\mathrm{d}t} \\ &= \frac{1}{\nu_\mathrm{D}} \frac{\mathrm{d}[\mathrm{D}]}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{d} \frac{\mathrm{d}[\mathrm{D}]}{\mathrm{d}t} \end{aligned}$$

- Stechiometrická čísla, ν, ovlivňují poměrnou rychlost úbytku reaktantů a příbytku produktů

Rychlostní rovnice – HI

$$\mathrm{H_2} + \mathrm{I_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{HI}$$

$$\begin{aligned} r &= \frac{1}{\nu_{\mathrm{H_2}}}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H_2}]}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{1}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H_2}]}{\mathrm{d}t} \\ &= \frac{1}{\nu_{\mathrm{I_2}}}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{I_2}]}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{1}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{I_2}]}{\mathrm{d}t} \\ &= \frac{1}{\nu_{\mathrm{HI}}}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{HI}]}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{HI}]}{\mathrm{d}t} \end{aligned}$$

- Stechiometrická čísla, ν, ovlivňují poměrnou rychlost úbytku reaktantů a příbytku produktů

Rychlosti různých reakcí

- Proč jsou různé reakce jinak rychlé?
- Co když se rychlost mění v průběhu reakce?
- Proč záleží různě na koncentracích reaktantů?
- Proč záleží na teplotě nebo katalyzátoru?
- **Co se vlastně děje na úrovni částic?**

1 Rychlost procesů

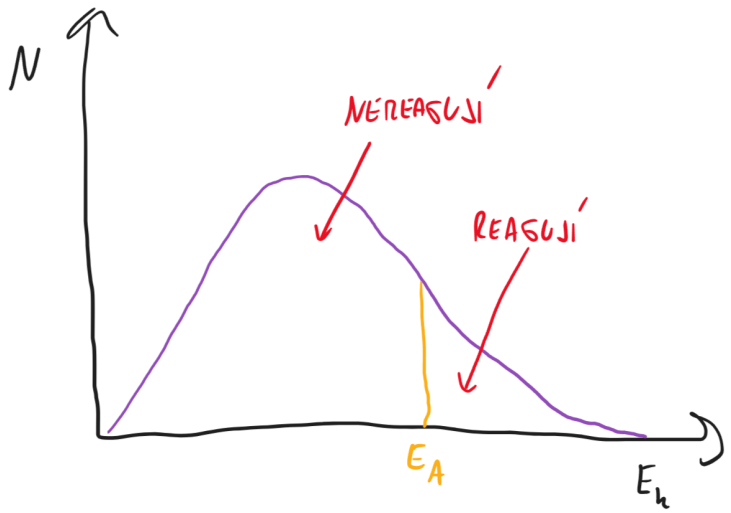
2 Submikroskopická perspektiva

3 Rychlostní rovnice

4 Reakční mechanismy

Kolizní teorie

- Kinetická teorie částic (Maxwellova–Boltzmannova distribuce)
- Pohybující se částice do sebe narážejí (občas)
- Aby proběhla chemická změna, musí být srážka efektivní
  - Srážky jsou častější u větších a rychleji se pohybujících částic
  - Dostatečná kinetická energie částic (aktivační energie)



Kolizní teorie – Arrheniova rovnice

- Rychlost specifické reakce je závislá na rychlostní konstantě a řádu

$$r = k[\mathrm{A}]^x$$

k – rychlostní konstanta
x – řád reakce ve vztahu k reaktantu A

- Řád reakce vůči danému reaktantu je nutné určit experimentálně
- Rychlostní konstantu lze určit experimentálně nebo vypočítat

$$k = Ae^{-\frac{E_\mathrm{A}}{\mathrm{RT}}}$$

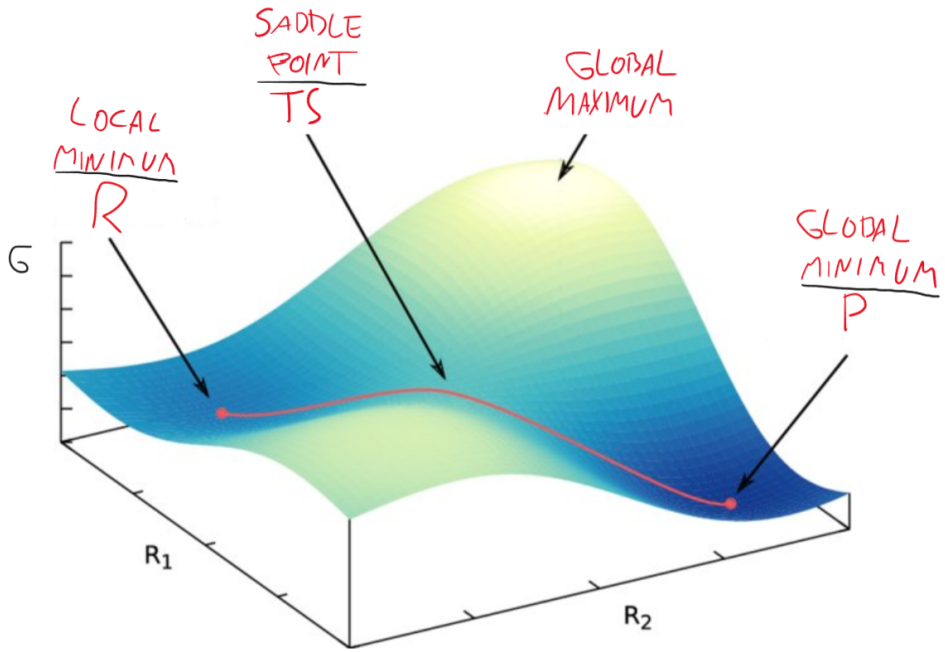
A – předexponenciální faktor (experimentální)

Kolizní teorie – nedostatky

- Skvělá pro plyny, ale co kondenzovaná fáze?
- Jak ovlivňuje kinetická energie přeměny částic bez kolize?
- Co se děje s chemickými vazbami?
- Jaký vliv mají rotační a vibrační pohyby?
- Jaký vliv má orientace molekul?

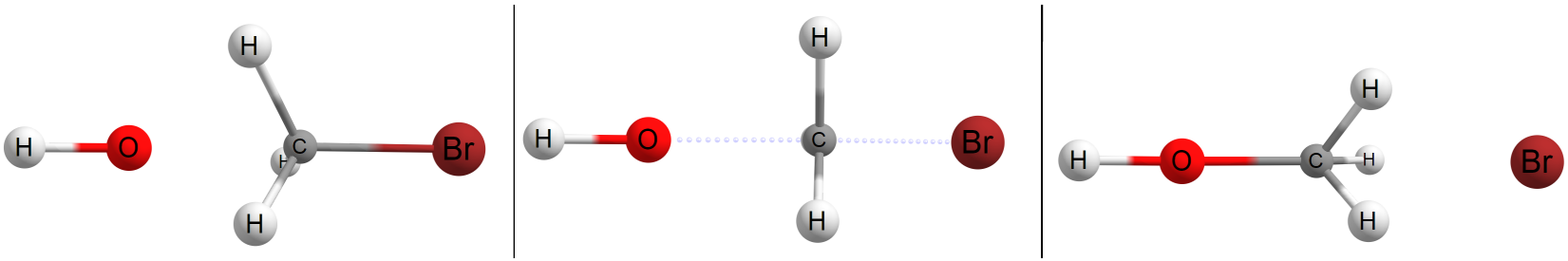
Teorie tranzitního stavu

- Během chemické přeměny dochází k přeuspořádání atomů
- Každé uspořádání odpovídá energii
  $\rightarrow$ potenciálová hyperplocha (PES)
- Sedlový bod na nejkratší cestě mezi reaktanty a produkty
  $\rightarrow$ tranzitní stav



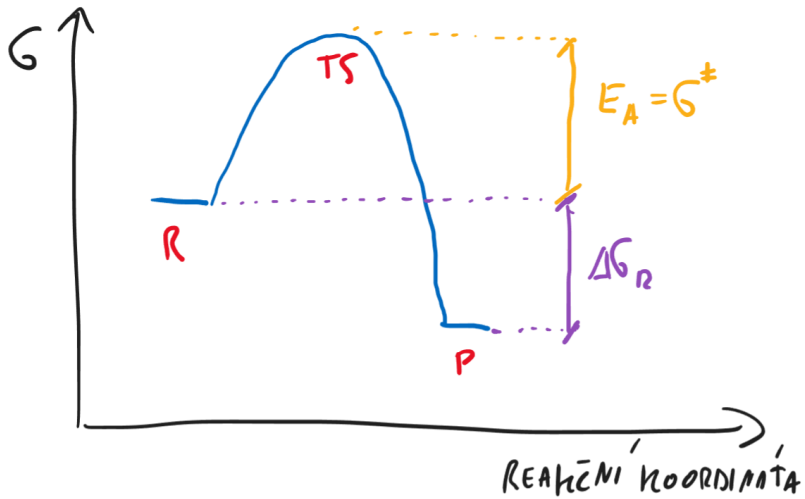
Teorie tranzitního stavu

- Během chemické přeměny dochází k přeuspořádání atomů
- Každé uspořádání odpovídá energii
  $\rightarrow$ potenciálová hyperplocha (PES)
- Sedlový bod na nejkratší cestě mezi reaktanty a produkty
  $\rightarrow$ tranzitní stav



Teorie tranzitního stavu

- Během chemické přeměny dochází k přeuspořádání atomů
- Každé uspořádání odpovídá energii
  $\rightarrow$ potenciálová hyperplocha (PES)
- Sedlový bod na nejkratší cestě mezi reaktanty a produkty
  $\rightarrow$ tranzitní stav
- Rozdíl energie výchozího a sedlového stavu
  $\rightarrow$ aktivační energie



Teorie tranzitního stavu – Eyringova rovnice

- Elementární reakce – jeden krok reakčního mechanismu
- Molekularita – řády v elementárních reakcích
  - Unimolekulární (první řád vůči A)

$$\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{B}$$

  - Bimolekulární (druhý řád vůči A nebo první řád vůči A a B)

$$\mathrm{A} + \mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{B}$$

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \longrightarrow \mathrm{C}$$

- Rychlostní konstantu každého kroku lze vypočítat

$$k = \frac{\kappa k_\mathrm{B} T}{\mathrm{h}} e^{-\frac{G^\ddagger}{\mathrm{RT}}}$$

1 Rychlost procesů

2 Submikroskopická perspektiva

3 Rychlostní rovnice

4 Reakční mechanismy

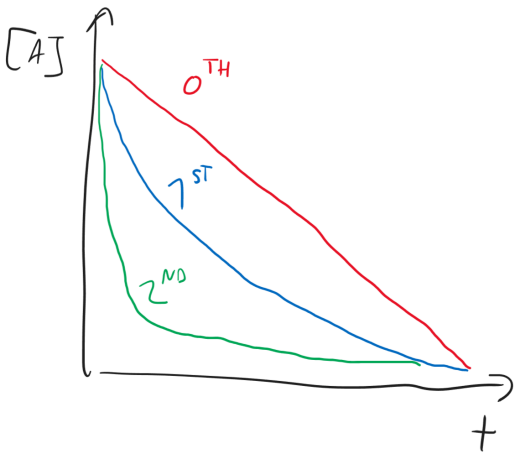
Diferenciální a integrální tvar rychlostní rovnice

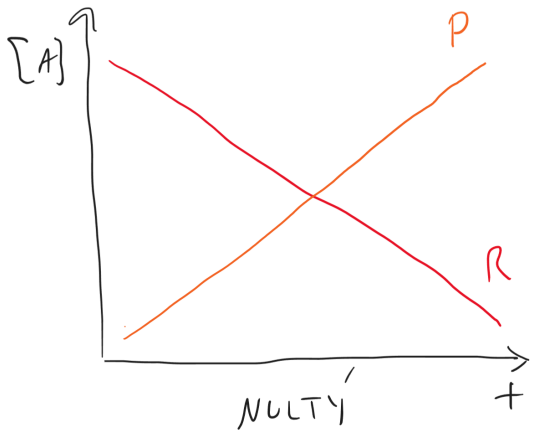
- Diferenciální tvar

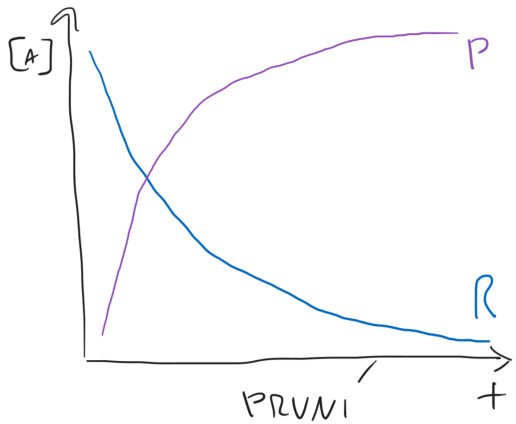
$$r = -\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{A}]^0 = k \qquad \text{nultý řád}$$

$$= -\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{A}]^1 = k[\mathrm{A}] \qquad \text{první řád}$$

$$= -\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{A}]^2 \qquad \text{druhý řád}$$







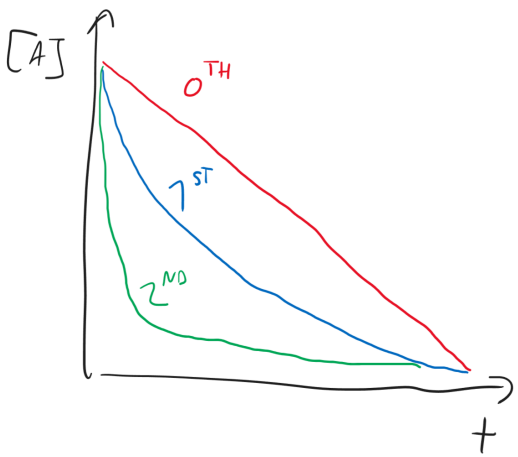
Diferenciální a integrální tvar rychlostní rovnice

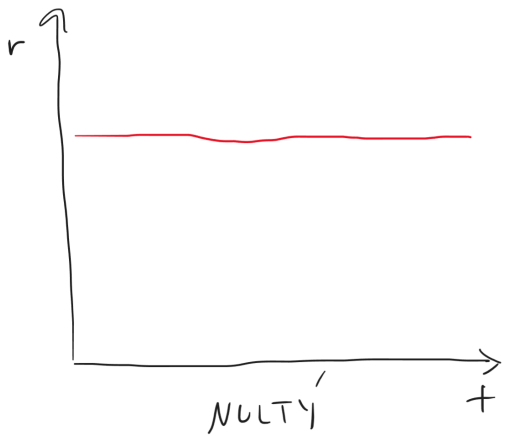
- Diferenciální tvar

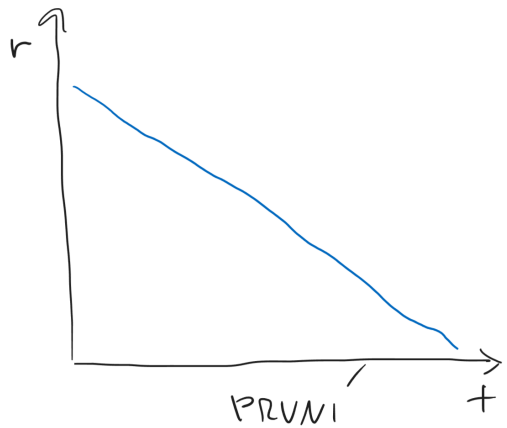
$$r = -\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{A}]^0 = k \qquad \text{nultý řád}$$

$$= -\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{A}]^1 = k[\mathrm{A}] \qquad \text{první řád}$$

$$= -\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{A}]^2 \qquad \text{druhý řád}$$







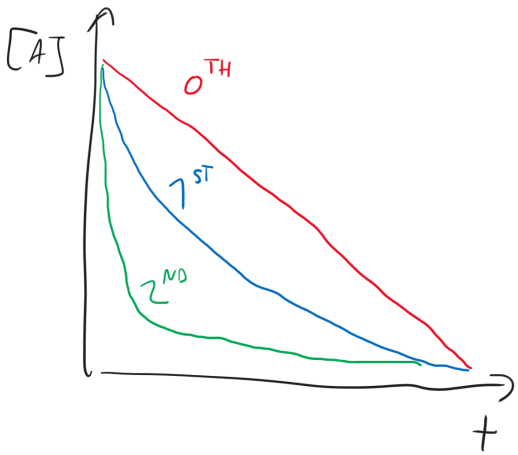
Diferenciální a integrální tvar rychlostní rovnice

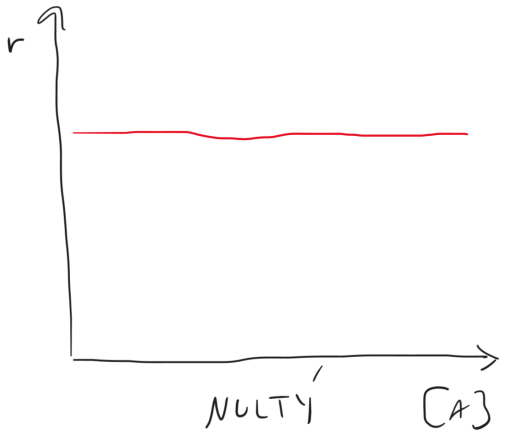
- Diferenciální tvar

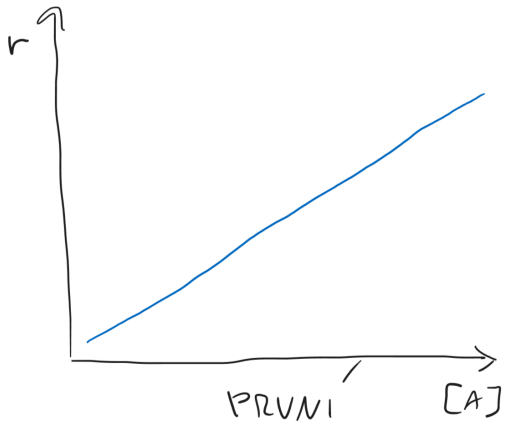
$$r = -\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{A}]^0 = k \qquad \text{nultý řád}$$

$$= -\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{A}]^1 = k[\mathrm{A}] \qquad \text{první řád}$$

$$= -\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{A}]^2 \qquad \text{druhý řád}$$







Integrace diferenciálního tvaru

- Nultý řád
  - Integrální tvar

$$-\int_{[\mathrm{A}]_0}^{[\mathrm{A}]} d[\mathrm{A}] = k \int_0^t dt$$

  - Aktuální koncentrace

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 - kt$$

  - Poločas reakce

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

  - Jednotky rychlostní konstanty

$$[k] = \mathrm{mol\,dm^{-3}\,s^{-1}}$$

  - Příklady
    Katalyzované a enzymatické reakce (při vyšší koncentraci substrátu)

Integrace diferenciálního tvaru

- První řád
  - Integrální tvar

$$-\int_{[\mathrm{A}]_0}^{[\mathrm{A}]} \frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]} = k \int_0^t dt$$

  - Aktuální koncentrace

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 e^{-kt}$$

  - Poločas reakce

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

  - Jednotky rychlostní konstanty

$$[k] = \mathrm{s}^{-1}$$

  - Příklady
    Radioaktivní rozpad, nukleofilní substituce (S_N1)

Integrace diferenciálního tvaru

- Druhý řád
  - Integrální tvar

$$-\int_{[\mathrm{A}]_0}^{[\mathrm{A}]} \frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]^2} = k \int_0^t dt$$

  - Aktuální koncentrace

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

  - Poločas reakce

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

  - Jednotky rychlostní konstanty

$$[k] = \mathrm{dm}^3\,\mathrm{mol}^{-1}\,\mathrm{s}^{-1}$$

  - Příklady
    Nukleofilní adice/eliminace, nukleofilní substituce ($\mathrm{S_N}2$)

Alkoholdehydrogenáza – nultý řád

- Jaký je poločas reakce (poloviční množství reaktantu)?

$$k = 0{,}129\,\mathrm{g\,dm^{-3}\,h^{-1}}$$
$$[\mathrm{A}]_0 = 1{,}60\,\mathrm{g\,dm^{-3}}$$
$$t_{1/2} = ?$$

Alkoholdehydrogenáza – nultý řád

$$
\begin{aligned}
k &= 0{,}129\,\mathrm{g\,dm^{-3}\,h^{-1}} \\
[\mathrm{A}]_0 &= 1{,}60\,\mathrm{g\,dm^{-3}} \\
t_{1/2} &= \frac{[\mathrm{A}]_0}{2k} \\
&= \frac{1,60}{2 \times 0,129} \\
&= 6{,}2\,\mathrm{h}
\end{aligned}
$$

Rozklad peroxidu vodíku – první řád

- Jaká je hodnota rychlostní konstanty?

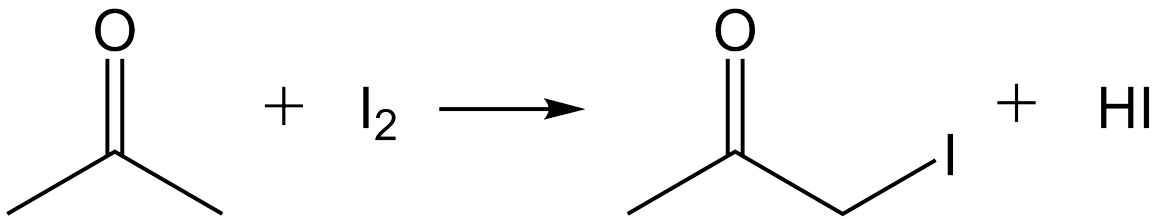
$$[\mathrm{A}]_0 = 1{,}00\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$$
$$[\mathrm{A}] = 0{,}79\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$$
$$t = 1\,\mathrm{h}$$
$$k = ?$$

Rozklad peroxidu vodíku – první řád

$$
\begin{aligned}
[\mathrm{A}]_0 &= 1{,}00\,\mathrm{mol\,dm^{-3}} \\
[\mathrm{A}] &= 0{,}79\,\mathrm{mol\,dm^{-3}} \\
t &= 1\,\mathrm{h} \\
k &= -\frac{\ln\frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0}}{t} \\
&= -\frac{\ln\frac{0{,}79}{1{,}00}}{3600} \\
&= 6{,}54 \times 10^{-5}\,\mathrm{s^{-1}}
\end{aligned}
$$

Reakce acetonu s jodem

- Jaké jsou dílčí řády a celkový řád reakce?



Pokus	$c_{0,(CH_3)_2CO}\,(\mathrm{mol\,dm^{-3}})$	$c_{0,I_2}\,(\mathrm{mol\,dm^{-3}})$	$r_0\,(\mathrm{mol\,dm^{-3}\,s^{-1}})$
1	0,56	0,56	$5{,}6 \times 10^{-3}$
2	0,28	0,56	$2{,}8 \times 10^{-3}$
3	0,56	0,28	$5{,}6 \times 10^{-3}$

$$r = k[(CH_3)_2CO]^1[I_2]^0$$
$$= k[(CH_3)_2CO]$$

1 Rychlost procesů

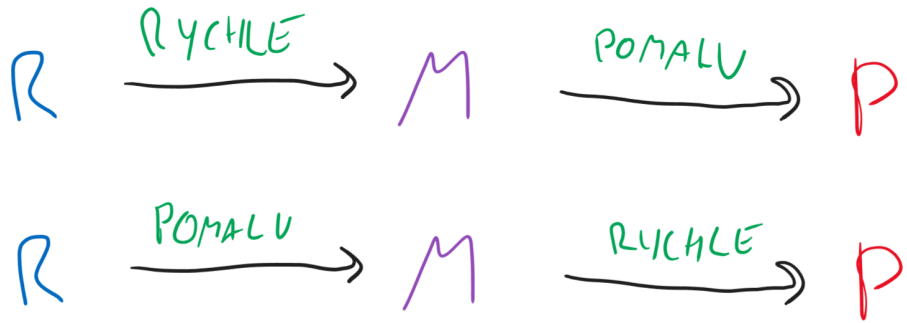
2 Submikroskopická perspektiva

3 Rychlostní rovnice

4 Reakční mechanismy

Reakční mechanismy

- Chemická rovnice reakce popisuje celkový děj (reaktanty a konečné produkty)
- Většina reakcí probíhá komplexně – skrz elementární reakce
- Každá elementární reakce má vliv na celkovou rychlost reakce
- Rychlost určující krok – nejpomalejší elementární reakce



Reakční mechanismus vzniku vody

1. $H_2 + O_2 \xrightarrow{k_1} 2\,OH$
2. $OH + H_2 \xrightarrow{k_2} H_2O + H$
3. $H + O_2 \xrightarrow{k_3} OH + O$
4. $O + H_2 \xrightarrow{k_4} OH + H$
5. $2\,OH \xrightarrow{k_5} O + H_2O$
6. $H_2 + \text{stěna} \xrightarrow{k_6} 2\,H + \text{stěna}$
7. $H_2O + \text{stěna} \xrightarrow{k_7} OH + H + \text{stěna}$
8. $OH + \text{stěna} \xrightarrow{k_8} O + H + \text{stěna}$
9. $O_2 + \text{stěna} \xrightarrow{k_9} 2\,O + \text{stěna}$

Reakční mechanismus $NO_2 + CO$

- $NO_2 + CO \longrightarrow NO + CO_2$

$$r = k[NO_2][CO] \qquad \text{elementární reakce}$$
$$r = k[NO_2]^2 \qquad \text{experimentální rychlost}$$

- Elementární reakce

$NO_2 + NO_2 \longrightarrow NO + NO_3$

$NO_3 + CO \longrightarrow NO_2 + CO_2$

Reakční mechanismus rozkladu N_2O_5

- $2\,N_2O_5 \longrightarrow 4\,NO_2 + O_2$
- Elementární reakce

  $N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2 + NO_3$

$$r_1 = k_1[N_2O_5]$$
$$r_{-1} = k_{-1}[NO_2][NO_3]$$

$NO_2 + NO_3 \longrightarrow NO + NO_2 + O_2$

$$r_2 = k_2[NO_2][NO_3]$$

$NO_3 + NO \longrightarrow 2\,NO_2$

$$r_3 = k_3[NO_3][NO]$$

- Aproximace stacionárního stavu – meziprodukty vznikají stejně rychle jako zanikají

Reakční mechanismus rozkladu N_2O_5

- Aproximace stacionárního stavu NO

$$r_2 = r_3$$
$$k_2[NO_2][NO_3] = k_3[NO_3][NO]$$

- Koncentrace [NO]

$$[NO] = \frac{k_2[NO_2]}{k_3}$$

Reakční mechanismus rozkladu N_2O_5

- Aproximace stacionárního stavu NO_3

$$
\begin{aligned}
r_{\text{vznik}} &= k_1[N_2O_5] \\
r_{\text{zánik}} &= k_{-1}[NO_2][NO_3] + k_2[NO_2][NO_3] + k_3[NO_3][NO] \\
r_{\text{vznik}} &= r_{\text{zánik}} \\
k_1[N_2O_5] &= k_{-1}[NO_2][NO_3] + k_2[NO_2][NO_3] + k_3[NO_3][NO]
\end{aligned}
$$

- Koncentrace NO_3

$$
\begin{aligned}
[NO_3] &= \frac{k_1[N_2O_5]}{k_{-1}[NO_2] + k_2[NO_2] + k_3[NO]} \\
&= \frac{k_1[N_2O_5]}{k_{-1}[NO_2] + k_2[NO_2] + k_2[NO_2]}
\end{aligned}
$$

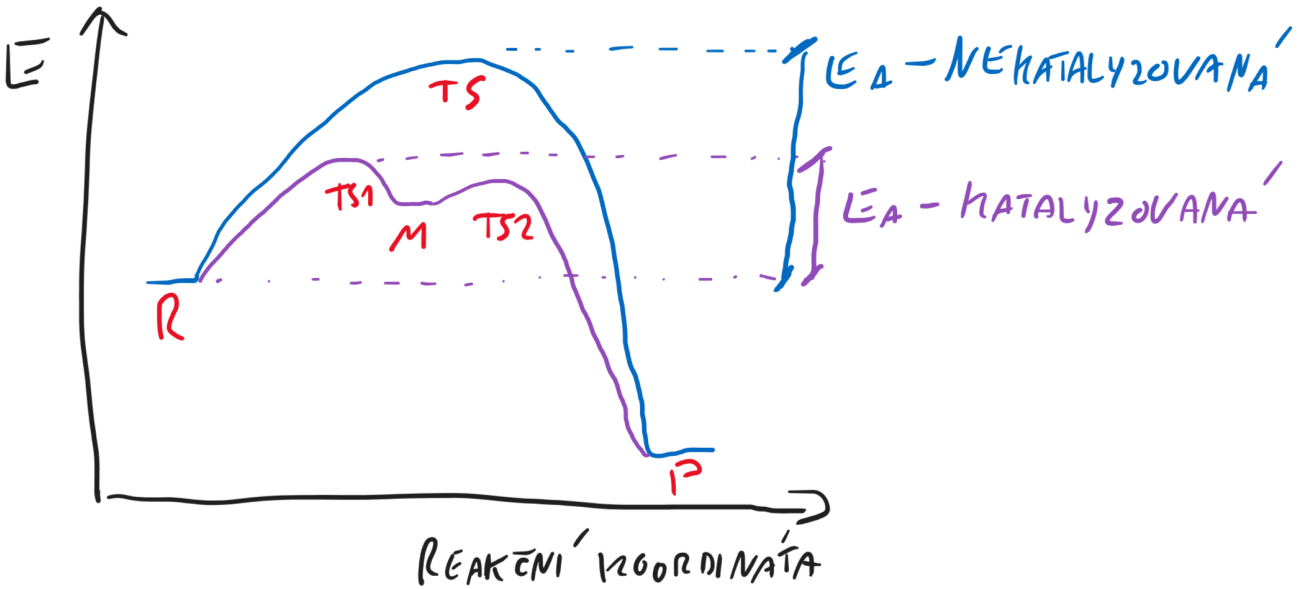
Reakční mechanismus rozkladu N_2O_5

- Produkty vznikají během druhé elementární reakce

$$
\begin{aligned}
r &= k_2[NO_2][NO_3] \\
&= k_2[NO_2]\frac{k_1[N_2O_5]}{k_{-1}[NO_2] + k_2[NO_2] + k_2[NO_2]} \\
&= \frac{k_1 k_2[N_2O_5]}{k_{-1} + 2k_2} \\
&= k_{\text{celková}}[N_2O_5] \\
k_{\text{celková}} &= \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + 2k_2}
\end{aligned}
$$

Katalýza

- Zvýšení reakční rychlosti změnou mechanismu
- Jiný mechanismus – jiné aktivační energie
- Katalyzátor je během reakce obnoven
  $R + K \rightarrow M(K) \rightarrow P + K$



Katalýza

- Zvýšení reakční rychlosti změnou mechanismu
- Katalyzátor je během reakce obnoven
  $R + K \rightarrow M(K) \rightarrow P + K$

