

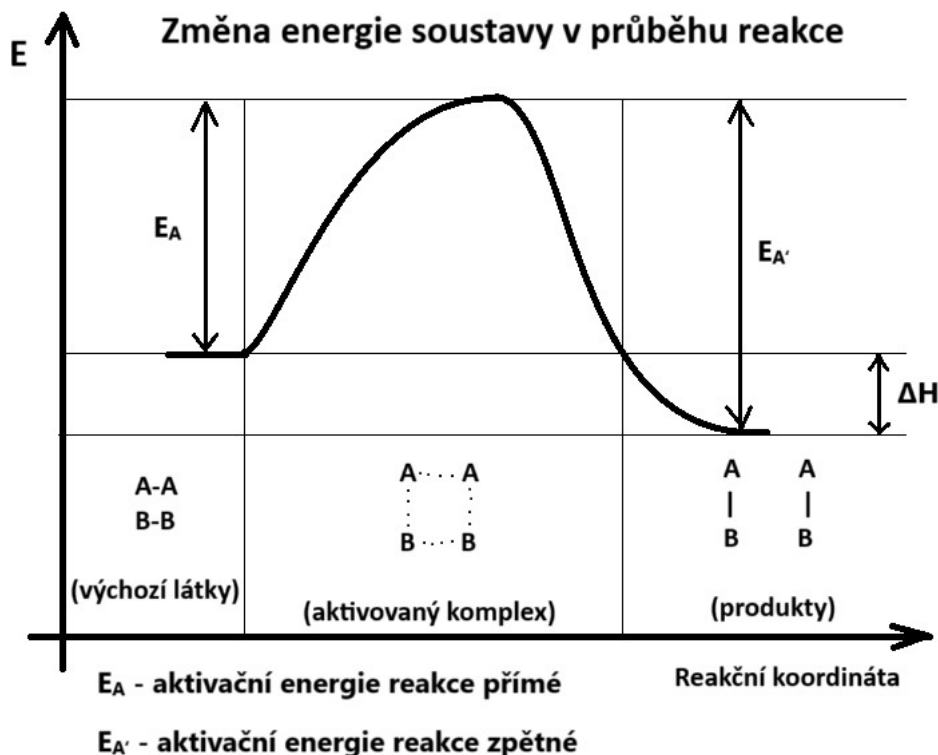
## 6. Kinetika chemických reakcí a základy termochemie

### - Kinetika chemických reakcí

- Studuje rychlost chemických reakcí, její závislost na reakčních podmínkách a vysvětluje reakční mechanismus
- Z pohledu reakční kinetiky dělíme reakce
  - Izolované – probíhá pouze jedna reakce
  - Simultánní – v soustavě probíhá více reakcí současně
    - Zvratné – z reaktantu vznikají produkty a ve stejném okamžiku vznikají z produktu reaktanty
    - Paralelní – společné reaktanty reagují za vzniku různých produktů
    - Následné – produkt se stává reaktantem následující reakce
- Rychlost chemické reakce
  - Rychlost reakce je funkcí okamžitých koncentrací reaktantů
  - Je definována jako časový úbytek molární koncentrace libovolného reaktantu nebo přírůstek molární koncentrace libovolného produktu dělený jeho stechiometrickým koeficientem
  - Platí že: 
$$v = \frac{-\Delta[A]}{a \cdot \Delta t} = \frac{-\Delta[B]}{b \cdot \Delta t} = \frac{\Delta[C]}{c \cdot \Delta t} = \frac{\Delta[D]}{d \cdot \Delta t}$$
    - $v$  – rychlost reakce,
    - $\Delta[C]$  – změna molární koncentrace látky C
    - $c$  – stechiometrický koeficient látky C
    - $\Delta t$  – časový interval
  - Rychlost chemické reakce ovlivňuje
    - Tlak
    - Teplota
      - Matematickou závislost rychlosti reakce na teplotě vyjadřuje Arrheniova rovnice
      - Platí že:  $k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}}$ 
        - $k$  – rychlostní konstanta
        - $A$  – frekvenční faktor
        - $E_A$  – aktivační energie [ $J \cdot mol^{-1}$ ]
        - $R$  – univerzální plynová konstanta:  $8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
        - $T$  – absolutní teplota, udávaná v kelvinech
        - $e$  – základ přirozeného logaritmu
      - van't Hoffovo pravidlo
        - Zvýšením teploty reaktantů o  $10^\circ C$  má za následek dvojnásobné až čtyřnásobné zvýšení reakční rychlosti
    - Koncentrace reagujících látek
      - Závislost rychlosti reakce na koncentraci výchozích látek vyjadřuje kinetická rovnice
      - Pokud probíhá za konstantní teploty, je její rychlost přímo úměrná součinu koncentrací výchozích látek
      - Platí že:  $v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b$ 
        - $[A]$ ,  $[B]$  – rovnovážné koncentrace výchozích látek
        - $a$ ,  $b$  – stechiometrické koeficienty látek v rovnici

- Přítomnost katalyzátorů
  - Katalyzátory
    - Jsou látky ovlivňující rychlost chemické reakce
      - $A + K = AK$
      - $AK + B = C + K$
    - V průběhu reakce se nespotřebovávají, nemohou posunout chemickou rovnováhu ani změnit složení systému, který dospěl do rovnovážného stavu
    - Snižují aktivační energii a čas potřebný k dosažení chemické rovnováhy
    - Homogenní katalýza
      - reaktanty s katalyzátorem jsou ve stejné fázi a tvoří homogenní směs
    - Heterogenní katalýza
      - reaktanty s katalyzátorem jsou v různé fázi (nejčastěji je katalyzátor pevného skupenství, zatímco reaktanty plynné či kapalné)
    - Autokatalýza
      - katalyzátorem reakce je jeden z reakčních produktů
    - Biokatalyzátory
      - Jsou organické sloučeniny, které katalyzují chemické reakce v živých organismech
  - Inhibitory
    - Zvyšují aktivační energii a tím zpomalují průběh dané reakce
    - Využívají se ke zpomalení reakcí, které jinak probíhají velice prudce nebo dokonce s výbuchem
  - Katalytické jedy
    - Jsou látky zabraňující působení katalyzátorů
  - Stabilizátory
    - Látky reagující s radikály a tím je zastaví
- **Teorie aktivní srážek**
  - Vychází z předpokladu, že pro uskutečnění chemické reakce je nutná srážka mezi molekulami reagujících látek
  - Reakce proběhne pouze tehdy, srazí-li se částice, které mají dostatečnou energii a vhodnou prostorovou orientaci
  - Minimální energie, kterou musí částice mít, aby reakce proběhla se nazývá aktivační energie
  - Rozdíl mezi aktivační energií přímé a zpětné reakce určuje tepelné zabarvení reakce – reakční teplo  $\Delta H$ .
- **Teorie aktivovaného komplexu**
  - Vychází z předpokladu, že v průběhu reakce musí soustava projít tzv. aktivovaného komplexu

- Probíhají zde dva protichůdné děje, při štěpení původních vazeb se energie spotřebovává, zatímco se při tvoření nových uvolňuje



#### - Chemická termodynamika

- Vědní obor, který se zabývá energetickou bilancí chemických dějů, jejich uskutečnitelností a rovnovahami, které se v soustavě ustavují
- Soustava je část prostoru s jeho hmotnou náplní a od okolí je oddělena skutečnými nebo myšlenými stěnami
- Soustavy:
  - Otevřená – stěny dovolují výměnu hmoty i energie s okolím
  - Uzavřená – stěny dovolují pouze výměnu energie s okolím
  - Izolovaná – nedovoluje výměnu ničeho
- **Stavové veličiny** – jsou veličiny, které popisují aktuální stav soustavy
  - Jsou závislé pouze na počátečním a koncovém stavu soustavy
  - Druhy stavových veličin:
    - Extenzivní – závisí na velikosti systému
      - Příklad: Hmotnost, objem, látkové množství, enthalpie
    - Intenzivní - nezávisí na velikosti systému
      - Příklad: Hustota, tlak, teplota
- **Termodynamické děje**
  - Vratný děj
    - dochází k velkému množství malých změn
    - lze ho kdykoliv zastavit
    - lze ho uvést do původního stavu
  - Nevratný děj

- nelze je vrátit zpět do původního stavu
- jsou to všechny samovolné děje

○ **Druhy dějů**

- Izotermický děj – probíhá při konstantní teplotě
- Izobarický děj – probíhá za konstantního tlaku
- Izochorický děj – probíhá za konstantního objemu
- Izotermický děj – probíhá za konstantní teploty
- Adiabatický děj – při tomto ději se sice mění tlak, objem i teplota, ale nedochází k výměně tepla s okolím

○ **Termochemie**

- Zabývá se tepelnými jevy při chemických reakcích
- Teplo, které se při reakci uvolňuje nebo spotřebovává závisí na druhu reaktantů a produktů, na jejich množství a skupenství
- **Reakční teplo**
  - Molární reakční teplo  $Q_m$  je veličina udávající teplo, které systém při reakci přijme, pokud se daná reakce uskuteční v rozsahu 1 molu základních reakčních přeměn, tzn. chemické reakce se účastní takové látkové množství reaktantů, které odpovídá jejich stechiometrickým koeficientům – jednotkový rozsah
  - Probíhá-li reakce za konstantního objemu pak platí, že  $Q_m$  se rovná zvýšení vnitřní energie soustavy  $\Delta U$
  - Probíhá-li reakce za konstantního tlaku pak platí, že  $Q_m$  se rovná zvýšení enthalpie soustavy  $\Delta H$ 
    - Reakční teplo  $\Delta H$ , je teplo soustavou přijaté, případně uvolněné, uskuteční-li se reakce izobaricky v jednotkovém rozsahu a je-li teplota reaktantů a produktů stejná
- **Enthalpie**
  - Je extenzivní termodynamická fyzikální veličina, značená písmenem H a udávaná v joulech
  - Závisí na velikosti systému
  - Její absolutní hodnotu nelze změřit, stanovuje se pouze změna vztažená na dohodnutý standardní stav
  - $H = U + pV$ 
    - $pV$  – ideální plyn
  - Jedná se o jeden ze 4 termodynamických potenciálů
- Termochemické rovnice
  - Jsou rovnice, u nichž je uvedena hodnota reakčního tepla a skupenství všech reaktantů a produktů
  - V tabulkách lze najít standardní reakční tepla  $\Delta H^\circ$ , což jsou reakční tepla reakcí probíhající za standardní teploty a tlaku:  $T = 298,15 \text{ K}$ ,  $p = 101,325 \text{ kPa}$
- Typy reakcí podle tepelné bilance
  - Reakce exotermické – teplo se uvolňuje,  $\Delta H < 0$
  - Reakce endotermické – teplo se spotřebovává,  $\Delta H > 0$

- **1. termochemický zákon** – Laplace-Lavoisierův zákon
  - Hodnota reakční tepla přímé a zpětné reakce, je stejná a liší se pouze znaménkem
- **2. termochemický zákon** – Hessův zákon
  - Celkové reakční teplo reakce nezávisí na průběhu reakce, ale jen na počátečním a koncovém stavu
  - Zákon lze využít k výpočtu těžko dostupného reakčního tepla z víceúrovňových reakcí, kdy výpočet lze provést pouze za předpokladu, že známe reakční tepla ostatních reakčních kroků dané víceúrovňové reakce
  - Ze zákona vyplývá, že celkové teplo je dáno součtem reakčních tepel všech dílčích reakcí
- **Standardní slučovací teplo**
  - Je reakční teplo reakce, při které se z prvků ve standardním stavu, vznikne 1 mol sloučeniny ve standardním stavu
  - Převážně se používá v anorganické chemii a platí že slučovací teplo jakéhokoliv prvku je rovno 0
  - $$\Delta H^\circ = \sum_{\text{produktů}} \nu \nu (\Delta H^\circ)_{\text{sluč}} - \sum_{\text{reaktantů}} \nu \nu (\Delta H^\circ)_{\text{sluč}}$$
    - Od součtu slučovacích tepel produktů odečteme součet slučovacích tepel reaktantů
- **Standardní spalné teplo**
  - Je reakční teplo reakce, kde 1 mol sloučeniny ve standardním stavu spálen (zoxidován) na nejstálější oxidy ve standardním stavu
  - Spalné teplo vody je 0, ale spalná tepla prvků nulová nejsou
  - Používá se převážně v organické chemii
  - $$\Delta H^\circ = \sum_{\text{reaktantů}} \nu \nu (\Delta H^\circ)_{\text{spal}} - \sum_{\text{produktů}} \nu \nu (\Delta H^\circ)_{\text{spal}}$$
    - Od součtu spalovacích tepel reaktantů odečteme součet spalovacích tepel produktů