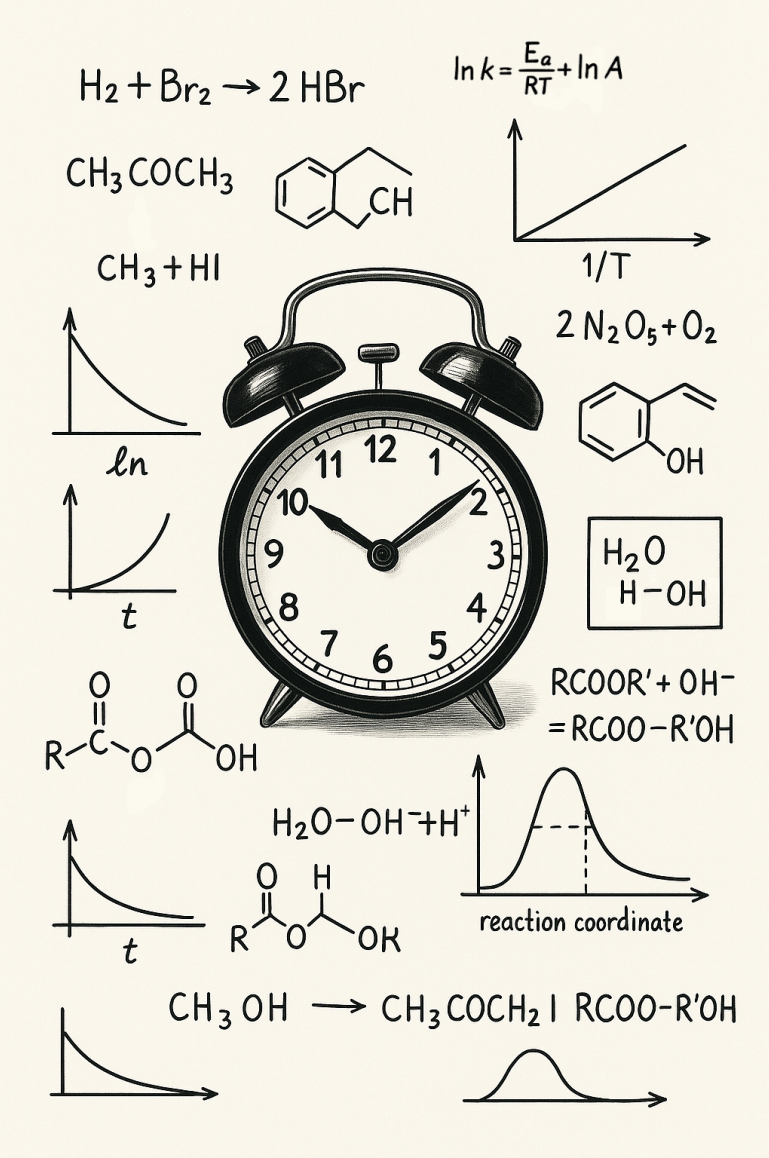
Kinetické myšlení v chemii



Petr Slavíček
Jiří Janoš, Josef Filgas, Tomáš Ovad

Vysázeno programem LaTeX
© Praha 2025
Verze textu ze 13. července 2025

Obsah

Úvod v

1 Pojmy a koncepty chemické kinetiky 1
1.1 Symboly používané v tomto textu . . . 1
1.2 Klasifikace chemických reakcí . . . 1
1.2.1 Klasifikace a příklady elementárních reakcí . . . 2
1.2.2 Klasifikace a příklady složených reakcí . . . 3
1.3 Reakční rychlost . . . 6
1.3.1 Definice reakční rychlosti . . . 6
1.3.2 Měření reakční rychlosti . . . 8
1.4 Rychlostní rovnice . . . 11
1.4.1 Rychlostní rovnice pro elementární reakce . . . 12
1.4.2 Rychlostní rovnice složených reakcí . . . 13
1.5 Závislost reakční rychlosti na teplotě: Arrheniova rovnice . . . 15

2 Integrace rychlostních rovnic 22
2.1 Reakce nultého řádu . . . 22
2.2 Reakce prvního řádu . . . 25
2.3 Reakce druhého řádu . . . 29
2.4 Bočné reakce . . . 33
2.5 Následné reakce . . . 35
2.6 Vratná reakce . . . 38

3 Komplexní reakční schémata 43
3.1 Analytické metody . . . 44
3.1.1 Metoda Laplaceovy transformace . . . 45
3.1.2 Maticová metoda . . . 49
3.2 Přibližné metody . . . 51
3.2.1 Aproximace stacionárního stavu . . . 52
3.2.2 Reakce pseudoprvního a pseudodruhého řádu . . . 57
3.3 Numerické metody . . . 58
3.3.1 Explicitní metody . . . 59
3.3.2 Implicitní metody . . . 60
3.3.3 Metody prediktor-korektor . . . 61
3.3.4 Srovnání představených metod a komentář k jejich použití . . . 61

4 Zpracování kinetických dat 64
4.1 Experimenty ve vsádkovém reaktoru . . . 64
4.2 Metody zpracování dat: přeměna A $\longrightarrow$ P . . . 65
4.2.1 Integrální metoda . . . 65
4.2.2 Metoda poločasů . . . 71
4.2.3 Diferenciální metoda . . . 74
4.3 Metody zpracování dat: složitější případy . . . 78
4.3.1 Izolační metoda . . . 78

4.3.2 Metoda počátečních rychlostí . . . 79

5 Měření kinetiky rychlých reakcí 82
5.1 Století chemické kinetiky: Hon k nejkratším časům . . . 83
5.2 Průtočné systémy . . . 84
5.2.1 Metoda kontinuálního toku, metoda zrychleného toku . . . 85
5.2.2 Metoda zastaveného toku . . . 88
5.2.3 Ideálně promíchávaný průtočný reaktor . . . 89
5.3 Relaxační metody . . . 91
5.4 Zábleskova fotolýza . . . 98
5.5 Časově rozlišené spektroskopie se zpožděným pulzem . . . 100
5.6 Pulzní radiolýza . . . 102
5.7 Shock tubes . . . 103
5.8 Kinetika bez hodinek: Relativní rychlostní konstanty . . . 103
5.9 Kinetika bez hodinek: Dynamické NMR . . . 105

6 Chemická kinetika a reakční mechanismy 107
6.1 Varování: reakce vodíku s jódem . . . 107
6.2 Vyvozování reakčních mechanismů z kinetických dat . . . 109
6.2.1 Vyloučení elementární reakce . . . 109
6.2.2 Aproximace stacionárního stavu a mechanismy reakcí . . . 113
6.2.3 Mechanismy katalyzovaných reakcí . . . 114
6.2.4 Mechanismy inhibovaných reakcí . . . 116
6.2.5 Vratné reakce v mechanismu . . . 117
6.2.6 Smíšené reakce . . . 119
6.2.7 Asociační a disociační kroky v mechanismu . . . 120
6.2.8 Poznámka závěrem . . . 121

7 Řetězové reakce 122
7.1 Základní principy . . . 122
7.2 Reakce vodíku s bromem: prototyp řetězové reakce . . . 124
7.3 Pyrolýza alkanů . . . 129
7.4 Radikálové polymerizace . . . 131
7.5 Exploze . . . 135

8 Homogenní katalýza 142
8.1 Základní pojmy . . . 142
8.2 Acidobazická katalýza . . . 144

9 Heterogenní katalýza 147
9.1 Heterogenní katalýza v chemii a v průmyslu . . . 147
9.2 Kinetický model heterogenní katalýzy . . . 147
9.3 Chemisorpce a fyzikální sorpce . . . 149
9.3.1 Aktivovaná a neaktivovaná disociativní adsorpce . . . 150
9.4 Adsorpční izotermy . . . 151
9.4.1 Langmuirova izoterma pro disociativní adsorpci a koadsorpci . . . 154
9.5 Kinetická analýza . . . 156
9.5.1 Monomolekulární katalyzovaný rozklad . . . 156
9.5.2 Bimolekulární heterogenní reakce . . . 157
9.6 Případové studie . . . 160
9.6.1 Oxidace oxidu uhelnatého na paladiu . . . 160
9.6.2 Mechanismus Haberovy–Boschovy syntézy . . . 161

10 Enzymová katalýza **163**
10.1 Rovnice Michaelise a Mentenové . . . 163
10.2 Inhibice enzymové aktivity . . . 166

11 Teorie chemické kinetiky v plynné fázi **169**
11.1 Hyperplocha potenciální energie a reakční koordináta . . . 169
11.2 Srážková teorie . . . 171
11.3 Stručné repetitorium statistické termodynamiky . . . 175
11.4 Teorie tranzitního stavu . . . 178
11.5 Simulace chemických reakcí: metoda molekulové dynamiky a klasická teorie rozptylu . 182

12 Teorie chemické kinetiky v roztocích **185**
12.1 Difúzně řízené reakce . . . 186
12.2 Chemicky řízené reakce . . . 189

13 Fotochemické a fotofyzikální děje **191**
13.1 Foton a kvantový výtěžek . . . 191
13.1.1 Aktinometr a kalibrace intenzity záření . . . 194
13.2 Rychlost fotochemické reakce . . . 194
13.3 Využití fotochemických reakcí . . . 194
13.4 Absorpce a Lambertův–Beerův zákon . . . 196
13.5 Základní procesy deaktivace excitovaných stavů a Jabłońského diagram . . . 198
13.5.1 Nezářivé přechody . . . 200
13.5.2 Zářivé přechody . . . 203
13.6 Doba života excitovaného stavu . . . 206
13.7 Kinetika fluorescence . . . 206
13.8 Zhášení fluorescence a Sternova–Volmerova rovnice . . . 208

14 Co číst dále? **211**

15 Poděkování **212**

Úvod

Italský mořský biolog Umberto D'Ancona ve dvacátých letech zkoumal počty dravých ryb i jejich kořisti v jaderském moři v průběhu let. Rybí populace vykazovaly stabilní oscilace, které nikterak nenarušila ani první světová válka. Překvapivé bylo naopak zjištění, že i když se ve válečných letech méně lovily ryby-vegetariáni, procentuálně v úlovcích rostl podíl ryb dravých. Se svým pozorováním svěřil svému budoucímu tchánovi Vito Volterrovi, který populaci kořisti a jejich obětí modeloval v roce 1926 dvěma nelineárními diferenciálními rovnicemi:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \alpha x - \beta xy$$
$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} = \delta xy - \gamma y$$

kde x označuje populaci kořisti a y populaci dravých ryb. Všiml si ale, že stejné rovnice použil už v roce 1910 Alfred Lotka pro modelování oscilačních reakcí a rovnice se tak jmenují po obou z nich. Stejné rovnice pak nachází uplatnění například v ekonomii a marketingu.

Příběh ukazuje, že kinetické myšlení je univerzální. V tomto textu budeme přemýšlet o molekulách a jejich přeměnách, ale techniky, postupy a strategie mají obecnou platnost. Při porozumění kinetickým technikám můžeme stejně dobře modelovat růst bakterií, šíření epidemií či třeba dopravu ve velkých městech.

V chemii kinetické techniky vedou k poznání mechanismu chemických reakcí a následně k jejich možnému řízení. S možnostmi chemické kinetiky se setkáváme ve všech oborech. V organické chemii nám umožní volit podmínky vedoucí k žádoucímu produktu, v chemické technologii maximalizovat výtěžky a minimalizovat náklady, v medicinální chemii nám umožní designovat nová léčiva, v polymerní chemii vytvářet polymery s předem danými mechanickými vlastnostmi a v environmentální chemii modelovat prostředí kolem nás - vzpomeňme jenom, že série mezinárodních dohod vedoucí k zákazu substancí ničících ozónovou vrstvu začal poměrně jednoduchým kinetickým modelem.

Praktická užitečnost chemické kinetiky by ale neměla zastínit skutečnost, že jde o zajímavý obor, který zlepší porozumění světu kolem nás. V současné veřejné diskuzi často zaznívá potřeba rozvoje kritického myšlení. My se domníváme, že je třeba podpořit také myšlení kinetické.

1 Pojmy a koncepty chemické kinetiky

1.1 Symboly používané v tomto textu

Úvodem učiníme několik úmluv o značení a symbolech, které budeme používat v tomto textu. Koncentraci látky A budeme obvykle značit c_A. Pokud je nutné v zápisu použít dlouhý chemický vzorec látky A, využijeme značení [A] (ve stejném významu, tj. nejde o bezrozměrnou variantu!). Čtenář nechť oba symboly považuje za identické, druhé variantě se nicméně snažíme vyhýbat.

V chemických rovnicích používáme několik typů šipek. V tomto textu se držíme konvence IUPAC (*Green Book*, 2. vydání). Šipkou $\longrightarrow$ popisujeme jednosměrnou reakci, šipkami $\rightleftarrows$ dvě současně probíhající reakce protisměrné. Šipkami $\rightleftharpoons$ označujeme rovnovážný stav mezi látkami na levé a na pravé straně. Konečně šipkami $\longleftrightarrow$ oddělujeme rezonanční struktury.

1.2 Klasifikace chemických reakcí

Při chemické reakci dochází k zániku starých a vzniku nových vazeb, případně k přenosu náboje mezi molekulami. Z výchozích látek (reaktantů, někdy též zvaných introduktů) vznikají konečné látky, produkty. Chemické reakce zapisujeme pomocí chemických rovnic, například rovnicí

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} \longrightarrow r\,\mathrm{R} + s\,\mathrm{S}$$

vyjadřujeme, že při jednom reakčním obratu (viz dále) vznikne z a molů látky A a b molů látky B r molů látky R a s molů látky S. Rovnici bychom mohli zapsat také v algebraickém tvaru

$$\nu_\mathrm{A}\,\mathrm{A} + \nu_\mathrm{B}\,\mathrm{B} + \nu_\mathrm{R}\,\mathrm{R} + \nu_\mathrm{S}\,\mathrm{S} = 0$$

Tento zápis vyjadřuje totéž, co zápis předchozí, ale vystupují v něm tzv. stechiometrická čísla, která jsou kladné v případě produktů a záporné v případě reaktantů. V chemických rovnicích tedy používáme absolutní hodnoty stechiometrických čísel

$$a = |\nu_\mathrm{A}| = -\nu_\mathrm{A}, b = |\nu_\mathrm{B}| = -\nu_\mathrm{B}, r = |\nu_\mathrm{R}| = \nu_\mathrm{R}, s = |\nu_\mathrm{S}| = \nu_\mathrm{S}$$

Chemické reakce můžeme třídit podle různých hledisek. Například v organické chemii mluvíme o substitucích, eliminacích, adicích či třeba o přesmyku, jiný řez může reakce rozdělovat na homogenní a heterogenní. Z pohledu chemické kinetiky dělíme chemické reakce na **reakce elementární**, které nelze rozložit na dílčí kroky, a **reakce složené**, které se skládají z několika (i mnoha) kroků tvořících tzv. **reakční mechanismus**. Reakční mechanismus z pohledu chemické kinetiky není tedy než posloupnost elementárních reakcí, které samy mohou být popsány jedinou chemickou rovnicí a odpovídají jedinému elementárnímu srážkovému aktu částic reaktantů. Například termální rozklad ozonu je složenou reakcí, jejíž úhrnnou chemickou rovnici zapíšeme jako

$$2\,\mathrm{O_3} \longrightarrow 3\,\mathrm{O_2}$$

Její mechanismus můžeme popsat třemi elementárními reakcemi

$$\begin{aligned} \mathrm{O_3} &\longrightarrow \mathrm{O_2 + O} \\ \mathrm{O_2 + O} &\longrightarrow \mathrm{O_3} \\ \mathrm{O_3 + O} &\longrightarrow 2\,\mathrm{O_2} \end{aligned}$$

1.2.1 Klasifikace a příklady elementárních reakcí

Podle počtu částic, které se účastní elementární reakce, rozlišujeme její **molekularitu**. Reakcí monomolekulárních se na straně reaktantů účastní jedná molekula, bimolekulárních dvě, popř. trimolekulárních tři molekuly

$$\begin{aligned} \text{monomolekulární reakce} \quad & \mathrm{A \longrightarrow P} \\ \text{bimolekulární reakce} \quad & \mathrm{A + B \longrightarrow P} \\ \text{trimolekulární reakce} \quad & \mathrm{A + B + C \longrightarrow P} \end{aligned}$$

V těchto zápisech představují symboly A, B, C reaktanty a P vznikající produkt, popř. vznikající produkty. Zřejmě nejsnáze si představíme srážku u bimolekulárních reakcí, jako elementární reakce probíhá např. nukleofilní substituce alkyljodidů při mechanismu $\mathrm{S_N2}$ (zde RX = A, $\mathrm{I^-}$=B)

$$\mathrm{RX + I^- \longrightarrow RI + X^-}$$

Při monomolekulární reakci by měl produkt (nebo produkty) vzniknout přímo z jediné částice reaktantu. Čtenáře nejspíš napadne, že této definici vyhovuje mnoho disociačních nebo izomerizačních reakcí. Potíž je v tom, že tyto přeměny obvykle vyžadují předchozí přijetí energie původní částicí, označme si ji A. Tuto energii jí mohou dodat např. okolní částice stejného typu – v takovém případě se však už striktně vzato nejedná o elementární reakci, nýbrž o reakci složenou ze dvou dílčích kroků! Mechanismus bychom zapsali

$$\mathrm{A + A \longrightarrow A^* \longrightarrow P}$$

tj. zdánlivě monomolekulární přeměna A $\longrightarrow$ P je reakcí složenou z bimolekulární srážky A + A a (už skutečně) monomolekulárního rozpadu energií nabité molekuly $\mathrm{A^*} \longrightarrow$ P. V jiných případech částice A přijímá energii zářením (srážkou s fotony, ale také např. s elektrony), ovšem tyto případy se od předchozího vlastně nijak neliší – opět je prvním krokem bimolekulární srážka (i foton lze považovat za reaktant v běžném slova smyslu – viz kapitolu 13 o fotochemických reakcích). Kromě těchto rozpadů energizovaných molekul můžeme za striktně monomolekulární děje považovat snad jen radioaktivní rozpady, při nichž jádro v daném okamžiku zaniká s určitou pravděpodobností, a to bez předchozí aktivace.

Elementární reakce s molekularitou větší než dva jsou méně časté, neboť s rostoucím počtem částic klesá pravděpodobnost, že v jednom okamžiku dojde k jejich současné srážce. Přesto jsou často nezbytné! Často totiž je v reakci potřeba inertní příjemce energie uvolněné srážkou dvou zbylých částic. Tento případ je zvláště důležitý při reakcích jednotlivých atomů, neboť atomy nemohou energii uvolněnou při jejich srážce ukládat do vibračních stupňů volnosti (na rozdíl od molekul). Reakce tohoto typu jsou například zodpovědné za vznik molekulárního vodíku v mezihvězdném prostoru, kde roli inertních částic M zastávají prachové částice

$$\mathrm{H + H + M \longrightarrow H_2 + M^*}$$

1.2.2 Klasifikace a příklady složených reakcí

V případě složených reakcí je reakční mechanismus tvořen několika elementárními reakcemi. Jedním z nejjednodušších případů jsou tzv. **bočné či paralelní reakce**, při nichž jediný reaktant zaniká ve dvou elementárních reakcích vedoucích ke dvěma odlišným produktům (P, R opět značí dva různé produkty, popř. směsi produktů)

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

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

Tyto dvě dílčí rovnice popisují elementární (bimolekulární) reakce tvořící mechanismus výsledné složené reakce, při níž z reaktantů A, B vzniká směs produktů P, R v určitém poměru. Zdůrazněme, že na rozdíl od jednotlivých elementárních reakcí není molekularita výsledné reakce složené definována!

Dalším důležitým typem složených reakcí jsou reakce **vratné**, jejichž mechanismus lze vyjádřit dvěma vzájemně protichůdnými elementárními reakcemi

$$\begin{aligned} \mathrm{A} + \mathrm{B} &\longrightarrow \mathrm{P} \\ \mathrm{P} &\longrightarrow \mathrm{A} + \mathrm{B} \end{aligned}$$

V rovnicích popisujících výsledný děj se obvykle používá symbol $\rightleftharpoons$ (viz též komentáře o značení v úvodu)

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{P}$$

V mnoha případech pak cesta od výchozích látek až ke konečným produktům vede přes meziprodukty (intermediáty), které v reakčním mechanismu vznikají a opět zanikají. V nejjednodušším případě jde o tzv. **následné reakce**, zde s meziproduktem I

$$\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{I} \longrightarrow \mathrm{P}$$

Dosud uvedené jednoduché složené reakce (reakce bočné, zvratné a následné) se mohou v reakčních mechanismech různě kombinovat. Mluvíme dohromady o tzv. **otevřených reakčních sekvencích**. Například velmi často se v chemické kinetice setkáváme s následujícím schématem, kterým aproximujeme i složitější reakční sekvence

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{I} \longrightarrow \mathrm{P}$$

Meziprodukty se však v reakčním mechanismu mohou obnovovat – pak jde o **reakční sekvence cyklické**. Dále pak rozlišujeme, zda se zdroj těchto meziproduktů v průběhu celkové reakce spotřebovává (**řetězové cyklické reakce**), nebo nikoli (**katalytické cyklické reakce**, neboť v tomto případě hraje meziprodukt vlastně roli katalyzátoru). Příkladem řetězové cyklické reakce je přímá syntéza chlorovodíku

$$\mathrm{H_2} + \mathrm{Cl_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{HCl}$$

kterou můžeme popsat následujícím mechanismem

$$\begin{aligned} \mathrm{Cl_2} &\rightleftharpoons 2\,\mathrm{Cl} \\ \mathrm{Cl} + \mathrm{H_2} &\longrightarrow \mathrm{HCl} + \mathrm{H} \\ \mathrm{H} + \mathrm{Cl_2} &\longrightarrow \mathrm{HCl} + \mathrm{Cl} \end{aligned}$$

V této reakční sekvenci je zdrojem meziproduktu (Cl) molekula $\mathrm{Cl_2}$, která se v průběhu reakce spotřebovává (viz úhrnnou rovnici). V dalších dvou reakcích mechanismu je však meziprodukt neustále obnovován, jde tedy o řetězovou cyklickou reakci. Také si všimněme, že zdrojem meziproduktu je pouze reakce iniciační (disociace molekuly $\mathrm{Cl_2}$) a zbylý mechanismus lze popsat jedinou cyklickou sekvencí. Tímto způsobem jsou definovány lineární řetězové reakce, mezi které dále patří např. řetězové polymerizace. Složitější jsou **řetězové reakce rozvětvené**, v nichž meziprodukty vznikají v mechanismu i tzv. větvícími reakcemi, a mechanismus je tak nutné zapsat pomocí několika cyklických sekvencí. Příkladem rozvětvené řetězové reakce je slučování vodíku s kyslíkem za vzniku molekuly vody. Mechanismem této reakce se budeme v tomto kurzu zabývat podrobněji, prozatím se ale spokojíme s následujícím schématem

$$\begin{aligned} \mathrm{H_2} &\rightleftharpoons 2\,\mathrm{H} \\ \mathrm{H} + \mathrm{O_2} &\longrightarrow \mathrm{OH} + \mathrm{O} \\ \mathrm{O} + \mathrm{H_2} &\longrightarrow \mathrm{OH} + \mathrm{H} \\ \mathrm{OH} + \mathrm{H_2} &\longrightarrow \mathrm{H_2O} + \mathrm{H} \end{aligned}$$

V tomto mechanismu reaktivní částice OH vzniká více než jednou reakcí, celou sekvenci tak musíme zapsat pomocí alespoň dvou vzájemně propojených cyklických sekvencí.

Oproti řetězovým reakcím se zdroj meziproduktů v průběhu katalytických reakcí nespotřebovává. Katalytickými reakcemi se budeme podrobněji zabývat v kapitolách 8–10. Jednoduchým příkladem katalytické sekvence je reakce iontů železitých a vanaditých

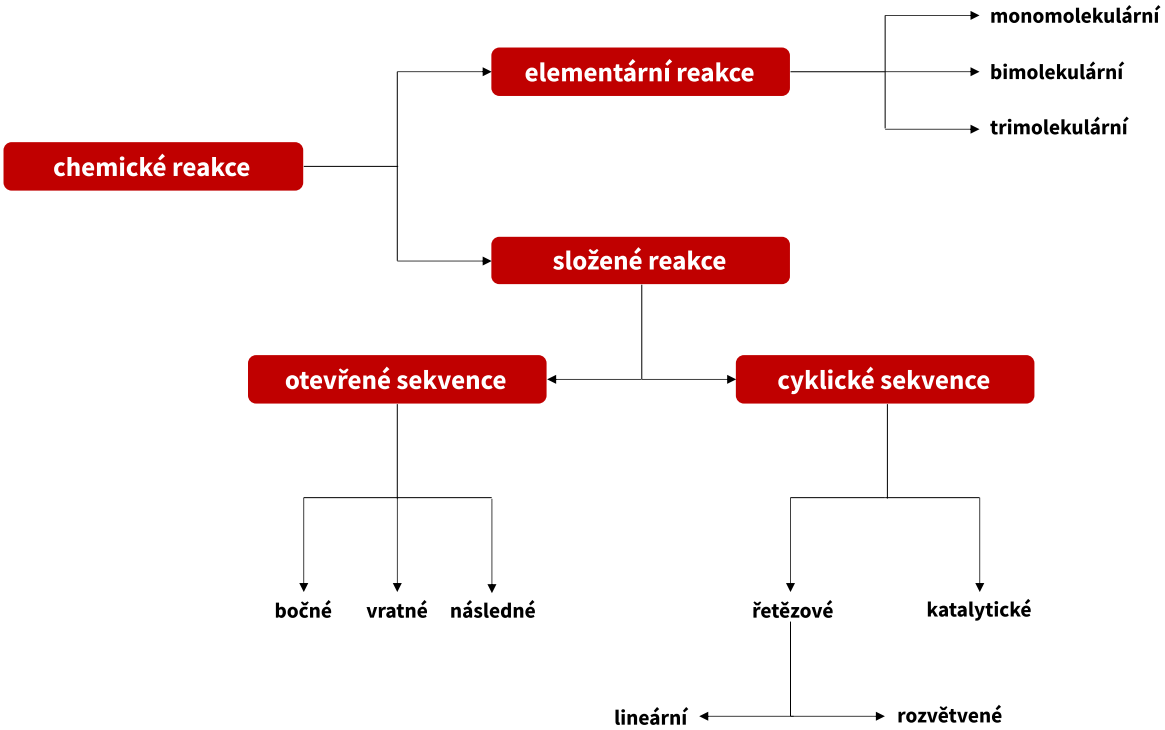
$$\mathrm{Fe^{3+}} + \mathrm{V^{3+}} \longrightarrow \mathrm{Fe^{2+}} + \mathrm{V^{4+}}$$

kterou lze katalyzovat ionty měďnatými. Ionty měďné zde představují meziprodukt, jehož zdroj není v mechanismu spotřebováván a cyklická sekvence jej neustále doplňuje

$$\begin{aligned} \mathrm{Cu^{2+}} + \mathrm{V^{3+}} &\longrightarrow \mathrm{Cu^{+}} + \mathrm{V^{4+}} \\ \mathrm{Cu^{+}} + \mathrm{Fe^{3+}} &\longrightarrow \mathrm{Cu^{2+}} + \mathrm{Fe^{2+}} \end{aligned}$$

Katalyzující „meziprodukt“ zde představují ionty měďné, neboť jejich zdroj (ionty měďnaté) není v mechanismu spotřebováván a cyklická sekvence jej neustále doplňuje.

Představená klasifikace chemických reakcí může působit poněkud odtažitě. Názvy jednotlivých typů chemických reakcí budeme potkávat napříč tímto textem, čtenáři proto může usnadnit orientaci schéma na Obr. 1.1, k němuž se doporučujeme vracet i po prostudování následujících kapitol. Pro další ilustraci ještě uvádíme několik cvičných příkladů níže.



Obr. 1.1: Schéma klasifikace chemických reakcí v rámci chemické kinetiky.

Příklad 1.1

Zadání: Rozhodněte, o jaké typy reakcí z pohledu chemické kinetiky se jedná.

a)
$I^- + S_2O_8^{2-} \longrightarrow IS_2O_8^{3-}$
$IS_2O_8^{3-} \longrightarrow ISO_4^- + SO_4^{2-}$
$ISO_4^- + I^- \longrightarrow I_2 + SO_4^{2-}$

b)
$CH_3Br + H_2O \longrightarrow CH_3BrOH_2$
$CH_3BrOH_2 \longrightarrow CH_3OH + HBr$
$CH_3Br \longrightarrow CH_3^+ + Br^-$
$CH_3^+ + Br^- + H_2O \longrightarrow CH_3OH + HBr$

c)
$H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow OH + OH^- + Fe^{3+}$
$H_2O_2 + Fe^{3+} \longrightarrow OOH + H^+ + Fe^{2+}$
$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$
$OOH + OH \longrightarrow H_2O + O_2$
$OOH + OOH \longrightarrow H_2O_2 + O_2$

Řešení:
a) Jde o otevřenou sekvenci tvořenou následnými reakcemi.

b) Jde o otevřenou sekvenci (žádný meziprodukt není v mechanismu doplňován), která se skládá z bočných a následných reakcí. První dvě reakce v uvedeném schématu jsou následné (popisují mechanismus nukleofilní substituce S_N2), druhé dvě reakce jsou také následné (popisují nukleofilní substituci S_N1). První a třetí reakce představují dvě navzájem konkurující reakce, jimiž se spotřebovává CH_3Br, jde tedy o reakce bočné.

c) Meziproduktem jsou ionty železité, které jsou v mechanismu neustále doplňovány z iontů železnatých, jde tedy o katalytickou cyklickou sekvenci.

1.3 Reakční rychlost

1.3.1 Definice reakční rychlosti

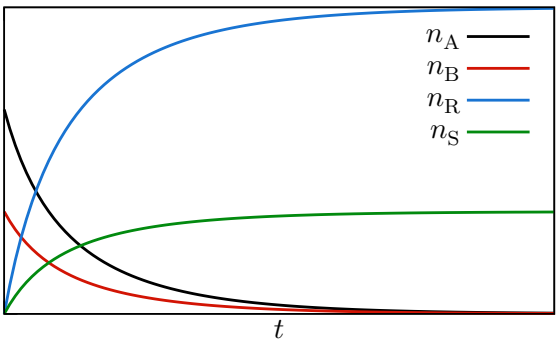
Abychom mohli srovnat rychlost dvou chemických reakcí, potřebujeme podobně jako v mechanice definovat „dráhu“, kterou reakce za stejný časový interval „urazí“. Podobně jako se při pohybu hmotného bodu mění jeho polohový vektor, mění se v průběhu chemické reakce látková množství jednotlivých složek. Začněme s námi již známou chemickou reakcí

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} \longrightarrow r\,\mathrm{R} + s\,\mathrm{S}$$

Rychlost reakce bychom mohli vyjádřit tak, že bychom vydělili změnu látkového množství dané složky Δn za určitý časový interval velikostí tohoto intervalu Δt. Tato rychlost se však v čase může měnit, abychom tedy popsali *okamžitou* rychlost reakce, musíme uvažovat limitu $\Delta t \to 0$

$$r_\mathrm{A} = \frac{\mathrm{d}n_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t}, r_\mathrm{B} = \frac{\mathrm{d}n_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t}, r_\mathrm{R} = \frac{\mathrm{d}n_\mathrm{R}}{\mathrm{d}t}, r_\mathrm{S} = \frac{\mathrm{d}n_\mathrm{S}}{\mathrm{d}t}$$

Takto definována by však reakční rychlost závisela na volbě složky, jejíž změnu látkového množství v čase sledujeme. Příklad možného vývoje látkového množství jednotlivých složek vidíme na Obr. 1.2.



Obr. 1.2: Schématické znázornění možného časového vývoje látkových množství reaktantů a produktů v obecné reakci $a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} \longrightarrow r\,\mathrm{R} + s\,\mathrm{S}$.

To není příliš praktické, proč popisovat jednu reakci čtyřmi (nebo více) různými rychlostmi? Tyto veličiny by navíc měly různá znaménka. Mohli bychom ale využít vzájemného propojení změny látkových množství jednotlivých složek pomocí stechiometrických koeficientů. Platí například

$$\frac{1}{\nu_\mathrm{A}}\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\nu_\mathrm{R}}\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{R}}{\mathrm{d}t}$$

Toto pozorování nás přivádí k následujícímu „vylepšení“ definice reakční rychlosti r

$$\boxed{r = \frac{1}{\nu_\mathrm{A}}\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\nu_\mathrm{B}}\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\nu_\mathrm{R}}\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{R}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\nu_\mathrm{S}}\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{S}}{\mathrm{d}t}}$$

Takto definovaná reakční rychlost r už na volbě složky nezávisí. Zároveň nám umožňuje zavést skutečnou chemickou analogii dráhy, a sice tzv. rozsah reakce ξ. Počáteční látková množství jednotlivých složek označíme $n_{\mathrm{A}}^0, n_{\mathrm{B}}^0, n_{\mathrm{C}}^0, n_{\mathrm{D}}^0$, látková množství v daném čase pak $n_{\mathrm{A}}(t), n_{\mathrm{B}}(t), n_{\mathrm{C}}(t), n_{\mathrm{D}}(\mathrm{t})$. Časový vývoj chemické reakce pak stačí sledovat pomocí závislosti $\xi(t)$, neboť látková množství všech reaktantů i produktů z ní snadno vyjádříme

$$\begin{aligned} n_{\mathrm{A}}(t) &= n_{\mathrm{A}}^0 + \nu_{\mathrm{A}}\xi(t) \\ n_{\mathrm{B}}(t) &= n_{\mathrm{B}}^0 + \nu_{\mathrm{B}}\xi(t) \\ n_{\mathrm{R}}(t) &= n_{\mathrm{R}}^0 + \nu_{\mathrm{R}}\xi(t) \\ n_{\mathrm{S}}(t) &= n_{\mathrm{S}}^0 + \nu_{\mathrm{S}}\xi(t) \end{aligned}$$

Samotný rozsah reakce má rozměr látkového množství, přičemž 1 mol rozsahu reakce představuje právě jednotkový reakční obrat (z a molů látky A a b molů látky B vznikne r molů látky R a s molů látky S). Pomocí rozsahu reakce nyní můžeme definici reakční rychlosti r zapsat stručně jako

$$r = \frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}$$

Rozměr takto definované reakční rychlosti je látkové množství$\cdot\,\mathrm{čas}^{-1}$. Častěji však pracujeme s reakční rychlostí v vztaženou na jednotkový objem (rozměr je pak látkové množství $\cdot\,\mathrm{čas}^{-1}\cdot\,\mathrm{objem}^{-1}$)

$$v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}$$

v případě konstantního objemu tedy můžeme pro jednotlivé složky psát

$$\boxed{v = \frac{1}{\nu_{\mathrm{A}}}\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\nu_{\mathrm{B}}}\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\nu_{\mathrm{R}}}\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{R}}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\nu_{\mathrm{S}}}\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{S}}}{\mathrm{d}t}}$$

Dodejme, že se v literatuře lze často setkat i s jinak definovanou reakční rychlostí, např. pomocí parciálních tlaků jednotlivých složek. Označíme-li rozsah reakce s rozměrem tlaku ξ_p, můžeme pak pro parciální tlaky jednotlivých složek p_i psát

$$p_i = p_i^0 + \nu_i\xi_p$$

a rychlost reakce pak můžeme definovat analogicky vztahem

$$v = \frac{1}{\nu_i}\frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}t}$$

Závěrem zdůrazněme, že reakční rychlost lze definovat pouze tehdy, známe-li úhrnnou chemickou rovnici studované reakce. Tato poznámka zní na první pohled možná zbytečně pedantsky, zamysleme se však například nad touto dvojicí rovnic

$$\begin{aligned} \mathrm{N_2} + 3\,\mathrm{H_2} &\longrightarrow 2\,\mathrm{NH_3} \\ \tfrac{1}{2}\,\mathrm{N_2} + \tfrac{3}{2}\,\mathrm{H_2} &\longrightarrow \mathrm{NH_3} \end{aligned}$$

Rychlost reakce popsané pomocí první rovnice je v tomto případě poloviční oproti rychlosti popsané pomocí druhé rovnice, ačkoli zřejmě popisují stejný proces! Podle konvence IUPAC by se měly používat pouze chemické rovnice obsahující celočíselné koeficienty (v našem případě tedy rovnice první). Přesto však musíme být zejména při hledání údajů o reakčních rychlostech obezřetní a vždy kontrolovat, k jaké chemické rovnici se tyto údaje vztahují.

1.3.2 Měření reakční rychlosti

Zabývejme se nyní konkrétními způsoby, jakými lze rychlost chemických reakcí měřit. Podle definice bychom měli sledovat časový vývoj látkového množství některého z produktů/reaktantů. Mnohdy však v čase zaznamenáváme vývoj vhodné veličiny závisející na rozsahu reakce. Experimentálními metodami chemické kinetiky se budeme detailněji zabývat v kapitolách 4 a 5. V tomto oddíle si budeme klást pouze otázku, jak z časových závislostí různých veličin můžeme získat reakční rychlost. Například v plynné fázi můžeme sledovat vývoj celkového tlaku reakční směsi, jak si ukážeme v následujícím příkladu.

Příklad 1.2

Zadání: Vznik amoniaku v plynné fázi je popsán rovnicí

$$\mathrm{N_2} + 3\,\mathrm{H_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{NH_3}$$

Představme si, že reakci provádíme v reaktoru o konstantním objemu při konstantní teplotě. Směs v reaktoru na počátku experimentu bude obsahovat pouze reaktanty, dusík a vodík. Jak z měření časového vývoje tlaku můžeme získat rychlosti reakce r a $v = r/V$?

Řešení: Budeme předpokládat, že se všechny složky řídí stavovou rovnicí ideálního plynu. Vyjádřeme látková množství jednotlivých složek v čase t pomocí rozsahu reakce $\xi(t)$

$$\begin{aligned} n_{\mathrm{N_2}}(t) &= n^0_{\mathrm{N_2}} - \xi(t) \\ n_{\mathrm{H_2}}(t) &= n^0_{\mathrm{H_2}} - 3\xi(t) \\ n_{\mathrm{NH_3}}(t) &= 2\xi(t) \end{aligned}$$

Celkové látkové množství v daném čase tedy bude

$$n(t) = n_{\mathrm{N_2}}(t) + n_{\mathrm{H_2}}(t) + n_{\mathrm{NH_3}}(t) = n^0_{\mathrm{N_2}} + n^0_{\mathrm{H_2}} - 2\xi(t)$$

Za předpokladu ideálního chování plynné fáze pak pro celkový tlak v čase t platí

$$p(t) = \frac{RT}{V} n(t) = \frac{RT}{V}(n^0_{\mathrm{N_2}} + n^0_{\mathrm{H_2}}) - \frac{2RT}{V}\xi(t) \tag{1.1}$$

První člen v tomto výrazu zřejmě odpovídá celkovému tlaku na počátku reakce ($t = 0, \xi(0) = 0$), tj.

$$p_0 = \frac{RT}{V}(n^0_{\mathrm{N_2}} + n^0_{\mathrm{H_2}})$$

Časová změna tlaku za jednotku času je pak dána jako

$$\frac{\mathrm{d}p(t)}{\mathrm{d}t} = -\frac{2RT}{V}\frac{\mathrm{d}\xi(t)}{\mathrm{d}t}$$

z čehož

$$r = \frac{\mathrm{d}\xi(t)}{\mathrm{d}t} = -\frac{V}{2RT}\frac{\mathrm{d}p(t)}{\mathrm{d}t}$$

a po vztažení na jednotkový objem

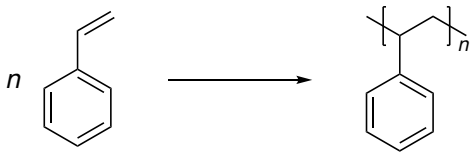
$$v = \frac{r}{V} = -\frac{1}{2RT}\frac{\mathrm{d}p(t)}{\mathrm{d}t}$$

Pokud reakci provádíme při konstantním tlaku a teplotě, můžeme naopak sledovat časovou závislost celkového objemu (dilatometrie). S touto technikou se můžeme setkat např. při studiu kinetiky poly-

merizací, kde využíváme rozdílné hustoty monomeru a vznikajícího polymeru. Ukažme si tento postup na následujícím příkladu.

Příklad 1.3

Zadání: Polymerizaci styrenu



lze díky rozdílným hustotám monomeru ($\varrho_{\mathrm{S}} = 860$ kg m^{-3}) a polymeru ($\varrho_{\mathrm{PS}} = 879$ kg m^{-3}) monitorovat pomocí změny celkového objemu. Vzorek reakční směsi jsme vpravili do termostatovaného dilatometru a po iniciaci polymerizace jsme zaznamenávali pokles hladiny v kapiláře. Jak z měření časového vývoje objemu směsi můžeme získat rychlost reakce r a $v = r/V$?
Řešení: Opět vyjádříme látková množství monomeru (S) a polymeru (PS) v čase t pomocí rozsahu reakce $\xi(t)$[a]

$$n_{\mathrm{S}}(t) = n_{\mathrm{S}}^0(t) - \xi(t)$$
$$n_{\mathrm{PS}}(t) = \xi(t)$$

Celkový objem reakční směsi v daném čase tedy bude (za předpokladu platnosti Amagatova zákona)

$$V(t) = \sum_i n_i(t) V_i^\bullet$$

přičemž molární objem čisté složky $V_i^\bullet$ můžeme vyjádřit pomocí molární hmotnosti M_i a hustoty čisté složky $\varrho_i^\bullet$

$$V_i^\bullet = \frac{M_i}{\varrho_i^\bullet}$$

Pro celkový objem směsi tak platí

$$V(t) = n_{\mathrm{S}}(t)\frac{M_{\mathrm{S}}}{\varrho_{\mathrm{S}}^\bullet} + n_{\mathrm{PS}}(t)\frac{M_{\mathrm{PS}}}{\varrho_{\mathrm{PS}}^\bullet} = \frac{M_{\mathrm{S}}}{\varrho_{\mathrm{S}}^\bullet} n_{\mathrm{S}}^0 + \left(\frac{M_{\mathrm{PS}}}{\varrho_{\mathrm{PS}}^\bullet} - \frac{M_{\mathrm{S}}}{\varrho_{\mathrm{S}}^\bullet}\right)\xi(t)$$

Časová změna objemu za jednotku času je pak dána jako

$$\frac{\mathrm{d}V(t)}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{M_{\mathrm{PS}}}{\varrho_{\mathrm{PS}}^\bullet} - \frac{M_{\mathrm{S}}}{\varrho_{\mathrm{S}}^\bullet}\right)\frac{\mathrm{d}\xi(t)}{\mathrm{d}t}$$

z čehož

$$r = \frac{\mathrm{d}\xi(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\left(\frac{M_{\mathrm{PS}}}{\varrho_{\mathrm{PS}}^\bullet} - \frac{M_{\mathrm{S}}}{\varrho_{\mathrm{S}}^\bullet}\right)}\frac{\mathrm{d}V(t)}{\mathrm{d}t}$$

a po vydělení objemem (který se v tomto případě mění s časem)

$$v = \frac{r}{V} = \frac{1}{V\left(\frac{M_{\mathrm{PS}}}{\varrho_{\mathrm{PS}}^\bullet} - \frac{M_{\mathrm{S}}}{\varrho_{\mathrm{S}}^\bullet}\right)}\frac{\mathrm{d}V(t)}{\mathrm{d}t}$$

[a] V případě polymerizací nedělíme změnu látkového množství monomeru jeho stechiometrickým koeficientem. Vznikající polymer je směsí různě dlouhých makromolekul (je tzv. polydisperzní, viz sekci 7.4), číslo n v úhrnné chemické rovnici tak není dobře definováno.

Ukažme si ještě dvě často používané metody pro měření rychlostí reakcí v kapalné fázi. První z nich je konduktometrie, při níž měříme specifickou vodivost reakční směsi κ.

Příklad 1.4

Zadání: Hydrolýzu alkylchloridu probíhající mechanismem nukleofilní substituce S_N2 můžeme popsat rovnicí

$$\mathrm{RCl} + \mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{ROH} + \mathrm{H^+} + \mathrm{Cl^-}$$

Reakci budeme provádět v termostatované konduktometrické cele v nadbytku vody. Jak můžeme z měření časového vývoje objemu směsi získat rychlost reakce r a $v = r/V$?
Řešení: Specifickou vodivost reakční směsi κ můžeme vyjádřit pomocí iontové vodivosti příslušných složek λ_i

$$\kappa = \sum_i c_i \lambda_i$$

Ke specifické vodivosti směsi budou dominantně přispívat ionty $\mathrm{H^+}$ a $\mathrm{Cl^-}$ (disociaci RCl a ROH můžeme zanedbat, stejně jako změnu koncentrace vody během reakce). Větší podíl na celkové specifické vodivosti přitom bude mít ion $\mathrm{H^+}$ (limitní molární vodivosti mají hodnoty $\lambda^\infty_{\mathrm{H^+}} = 0{,}03497\ \mathrm{S\ m^2\ mol^{-1}}$, $\lambda^\infty_{\mathrm{Cl^-}} = 0{,}00763\ \mathrm{S\ m^2\ mol^{-1}}$. Látkové množství obou iontů v daném čase vyjádříme vztahem

$$n_{\mathrm{H^+}} = n_{\mathrm{Cl^-}} = \xi(t)$$

Pro specifickou vodivost směsi tak platí

$$\kappa(t) \approx c_{\mathrm{H^+}}\lambda_{\mathrm{H^+}} + c_{\mathrm{Cl^-}}\lambda_{\mathrm{Cl^-}} = \frac{1}{V}(n_{\mathrm{H^+}}\lambda_{\mathrm{H^+}} + n_{\mathrm{Cl^-}}\lambda_{\mathrm{Cl^-}}) = \frac{\lambda_{\mathrm{H^+}} + \lambda_{\mathrm{Cl^-}}}{V}\xi(t)$$

Časová změna specifické vodivosti je pak dána vztahem

$$\frac{\mathrm{d}\kappa(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{\lambda_{\mathrm{H^+}} + \lambda_{\mathrm{Cl^-}}}{V}\frac{\mathrm{d}\xi(t)}{\mathrm{d}t}$$

odkud pro reakční rychlost získáváme

$$r = \frac{\mathrm{d}\xi(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{V}{\lambda_{\mathrm{H^+}} + \lambda_{\mathrm{Cl^-}}}\frac{\mathrm{d}\kappa(t)}{\mathrm{d}t}$$

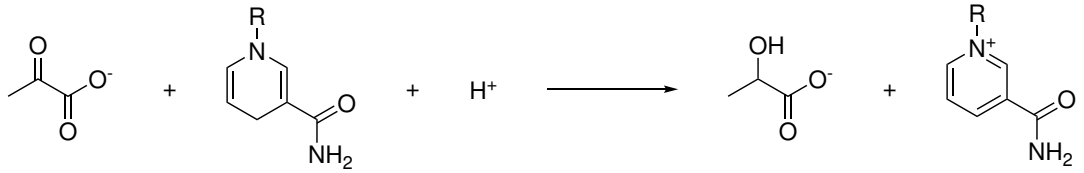
popř. po vztažení na jednotkový objem

$$v = \frac{r}{V} = \frac{1}{\lambda_{\mathrm{H^+}} + \lambda_{\mathrm{Cl^-}}}\frac{\mathrm{d}\kappa(t)}{\mathrm{d}t}$$

Druhým příkladem je spektrofotometrie, při níž měříme časový vývoj celkové absorbance směsi při vhodné vlnové délce. Tento způsob se přirozeně nabízí využít při sledování reakcí, při nichž určité látky ztrácí zbarvení (např. kinetika odbarvování fenolftaleinu v silně bazickém prostředí), nebo jej naopak získávají (např. využití chromogenních substrátů ke stanovení enzymové aktivity). Při matematickém popisu vycházíme z Lambertova–Beerova zákona a z předpokladu, že absorbance jednotlivých složek při dané vlnové délce se vzájemně neovlivňují (a jsou tedy aditivní). Ukažme postup opět na konkrétním příkladu.

Příklad 1.5

Zadání: Enzym laktátdehydrogenasa katalyzuje redukci pyruvátu na laktát



Výchozí redukovaná forma koenzymu (NADH) vykazuje na rozdíl od vznikající oxidované formy absorpční maximum při 340 nm. Pokud známe použité koncentrace výchozích látek, můžeme pomocí měření reakční rychlosti stanovit množství enzymu např. ve vzorku krve (zvýšené množství laktátdehydrogenasy v krvi indikuje poškození tkání, neboť jde o cytosolární enzym). Jak můžeme z měření absorbance směsi při 340 nm získat rychlost reakce r a $v = r/V$?
Řešení: Pro absorbanci dané směsi při 340 nm platí

$$A(t) = l \sum_i c_i(t)\varepsilon_i$$

kde ε_i jsou molární absorpční koeficienty jednotlivých složek při 340 nm a l je optická dráha. Přibližně však platí

$$A(t) \approx l c_{\mathrm{NADH}} \varepsilon_{\mathrm{NADH}}$$

neboť absorbance ostatních složek reakční směsi při 340 nm jsou zanedbatelné. Látkové množství NADH v daném čase je dáno vztahem

$$n_{\mathrm{NADH}} = n^0_{\mathrm{NADH}} - \xi(t)$$

Pro absorbanci reakční směsi tak platí

$$A(t) \approx l c_{\mathrm{NADH}} \varepsilon_{\mathrm{NADH}} = \frac{l\varepsilon_{\mathrm{NADH}}}{V} n_{\mathrm{NADH}} = \frac{l\varepsilon_{\mathrm{NADH}}}{V} n^0_{\mathrm{NADH}} - \frac{l\varepsilon_{\mathrm{NADH}}}{V}\xi(t)$$

Časová změna absorbance je pak dána vztahem

$$\frac{\mathrm{d}A(t)}{\mathrm{d}t} = -\frac{l\varepsilon_{\mathrm{NADH}}}{V}\frac{\mathrm{d}\xi(t)}{\mathrm{d}t}$$

odkud

$$r = \frac{\mathrm{d}\xi(t)}{\mathrm{d}t} = -\frac{V}{l\varepsilon_{\mathrm{NADH}}}\frac{\mathrm{d}A(t)}{\mathrm{d}t}$$

a po vztažení na jednotkový objem

$$v = -\frac{1}{l\varepsilon_{\mathrm{NADH}}}\frac{\mathrm{d}A(t)}{\mathrm{d}t}$$

1.4 Rychlostní rovnice

Jedním ze základních úkolů chemické kinetiky je objasnění vlivu různých faktorů na reakční rychlost. První faktor, kterému se v tomto kurzu budeme věnovat, je složení reakční směsi. Reakční rychlost je ovlivněna nejen koncentracemi reaktantů, ale často také některých produktů (autoinhibice, autokatalýza), popř. látek, které se reakcí nespotřebovávají (katalyzátory a inhibitory). Pro naši vzorovou reakci

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} \longrightarrow r\,\mathrm{R} + s\,\mathrm{S}$$

tuto závislost zapíšeme obecným vztahem

$$\boxed{v = v(c_\mathrm{A}, c_\mathrm{B}, c_\mathrm{R}, c_\mathrm{S}, c_\mathrm{kat}, c_\mathrm{inh})} \tag{1.2}$$

který nazýváme **rychlostní rovnicí** (v angličtině *rate law*). V této rovnici není explicitně vyjádřena závislost rychlosti na reakčních podmínkách (teplota, tlak, rozpouštědlo aj.), ale parametry rychlostní rovnice na těchto podmínkách obecně závisejí. Tvar rychlostní rovnice pro konkrétní reakci je nutné určit experimentálně. Jak uvidíme v dalších kapitolách, právě analýza rychlostních rovnic nám však poskytuje mocný nástroj k poznání mechanismu, kterým reakce probíhá.

Než se podíváme na příklady rychlostních rovnic konkrétních reakcí, zavedeme ještě jeden často užívaný pojem. Pokud je možné rychlostní rovnici (1.2) zapsat ve tvaru

$$v = k c_\mathrm{A}^\alpha c_\mathrm{B}^\beta \tag{1.3}$$

pak exponent α nazýváme **dílčím reakčním řádem** (*partial reaction order*) vůči látce A (a podobně, exponent β dílčím reakčním řádem vůči látce B) a součet exponentů $\alpha + \beta$ pak **celkovým reakčním řádem** (*total reaction order*). Konstanta k se nazývá **rychlostní konstanta** (*rate constant*). Exponenty α, β mohou nabývat *libovolných* hodnot, tj. celočíselných, neceločíselných, kladných, záporných i nulových, jak uvidíme níže. Pro mnoho reakcí nicméně nelze rychlostní rovnici ve tvaru (1.3) zapsat. V takových případech není reakční řád definován.

1.4.1 Rychlostní rovnice pro elementární reakce

Předpokládejme nyní, že obecná reakce

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

je elementární. Tato reakce je bimolekulární, tj. produkty R a S vzniknou tehdy, dojde-li k účinné srážce částic A a B. Reakční rychlost bude tedy zřejmě tím vyšší, čím vyšší je pravděpodobnost takovéto srážky. Ta je úměrná koncentracím látek A, B (proto například s rostoucím rozsahem reakce její rychlost klesá). Pro reakční rychlost elementární reakce proto platí

$$v = k c_\mathrm{A} c_\mathrm{B} \tag{1.4}$$

tj. dílčí reakční řády vůči oběma složkám jsou rovny jedné a celkový reakční řád je roven dvěma. Zjišťujeme, že v případě elementární reakce odpovídají reakční řády vůči jednotlivým reaktantům jejich stechiometrickým koeficientům. Toto tvrzení označujeme jako tzv. van't Hoffovu podmínku, která musí být splněna, aby reakce byla elementární.[1] Pokud reakce elementární je, pak van't Hoffovu podmínku splňuje – její rychlostní rovnici tak můžeme zapsat přímo na základě její chemické rovnice.

Pozor však, že splnění van't Hoffovy podmínky je *nutné* k tomu, aby byla reakce elementární, obecně k tomu však není *postačující*. Pokud zjistíme, že reakce van't Hoffovu podmínku splňuje, je nutné dokázat dalšími experimenty, že je reakce skutečně elementární. Naopak pokud reakce van't Hoffovu podmínku nesplňuje, ihned můžeme usoudit, že její mechanismus je složen z více kroků.

[1] J. H. van't Hoff (1852–1911) ve skutečnosti používal termín „řád“ ve významu, který odpovídá dnešní definici „molekularity“. Reakční řád v souladu s naší definicí zavedl F. H. Ostwald (1853–1932).

Příklad 1.6

Zadání: Přímou syntézu chlorovodíku

$$\mathrm{H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,HCl}$$

můžeme popsat následujícím reakčním mechanismem:

$$\begin{aligned}
\mathrm{Cl_2} &\xrightarrow{k_1} \mathrm{2\,Cl} \\
\mathrm{2\,Cl} &\xrightarrow{k_2} \mathrm{Cl_2} \\
\mathrm{Cl + H_2} &\xrightarrow{k_3} \mathrm{HCl + H} \\
\mathrm{H + Cl_2} &\xrightarrow{k_4} \mathrm{HCl + Cl}
\end{aligned}$$

Zapište rychlostní rovnice pro jednotlivé kroky. Pomocí těchto rovnic zapište diferenciální rovnice popisující časový vývoj koncentrace i) chloru, ii) vodíku, iii) chlorovodíku v čase.
Řešení: Jednotlivé kroky reakčního mechanismu jsou elementárními reakcemi, splňují tedy van't Hoffovu podmínku a jejich rychlostní rovnice můžeme zapsat přímo na základě chemických rovnic. Označme rychlosti jednotlivých reakcí v_1, v_2, v_3, v_4. Jejich rychlostní rovnice zapíšeme ve tvaru

$$\begin{aligned}
v_1 &= k_1 c_{\mathrm{Cl2}} \\
v_2 &= k_2 c_{\mathrm{Cl}}^2 \\
v_3 &= k_3 c_{\mathrm{Cl}} c_{\mathrm{H_2}} \\
v_4 &= k_4 c_{\mathrm{H}} c_{\mathrm{Cl_2}}
\end{aligned}$$

Koncentrace chloru je snižována první a čtvrtou reakcí, naopak druhou reakcí se koncentrace chloru zvyšuje. Pro časový vývoj koncentrace chloru tedy platí

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{Cl_2}}}{\mathrm{d}t} = -v_1 + v_2 - v_4 = -k_1 c_{\mathrm{Cl_2}} + k_2 c_{\mathrm{Cl}}^2 - k_4 c_{\mathrm{H}} c_{\mathrm{Cl_2}}$$

Pro časový vývoj koncentrací vodíku a chlorovodíku podobně odvodíme

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{H_2}}}{\mathrm{d}t} &= -v_3 = -k_3 c_{\mathrm{Cl}} c_{\mathrm{H_2}} \\
\frac{\mathrm{d}cc_{\mathrm{HCl}}}{\mathrm{d}t} &= v_3 + v_4 = k_3 c_{\mathrm{Cl}} c_{\mathrm{H_2}} + k_4 c_{\mathrm{H}} c_{\mathrm{Cl_2}}
\end{aligned}$$

1.4.2 Rychlostní rovnice složených reakcí

Rychlostní rovnice složených reakcí mohou nabývat velmi rozdílných matematických forem. Podívejme se na několik ilustrativních příkladů. Například pro rozklad acetaldehydu

$$\mathrm{CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO}$$

byla experimentálně zjištěna rychlostní rovnice ve tvaru

$$v = k c_{\mathrm{CH_3CHO}}^{\frac{3}{2}}$$

Reakční řád vůči acetaldehydu je roven 1,5, z čehož ihned poznáváme, že jde o reakci složenou. Pokud by totiž reakce byla elementární, musel by být reakční řád vůči acetaldehydu být roven jedné, neboť

by šlo o reakci monomolekulární (van't Hoffova podmínka, viz předchozí oddíl). Znovu na tomto místě připomeňme, že molekularita složené reakce (na rozdíl od reakčního řádu) není definována. V dalším textu uvidíme, že neceločíselný reakční řád obvykle indikuje přítomnost disociačního kroku v reakčním mechanismu – proč tomu tak je, poznáme v kapitole 6.

Poněkud záludnější je případ rychlostní rovnice, kterou se řídí přímá syntéza jodovodíku

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

Experimentálně nalezená rychlostní rovnice má tvar

$$v = k c_{\mathrm{H_2}} c_{\mathrm{I_2}}$$

tj. dílčí reakční řády vůči oběma složkám jsou rovny jedné a celkový reakční řád je roven dvěma. Reakce tedy splňuje van't Hoffovu podmínku, tj. mohlo by jít o elementární (konkrétně bimolekulární) reakci. Tak tomu však ve skutečnosti není! S mechanismem přímé syntézy jodovodíku se podrobně seznámíme později (viz kapitolu 7). Pro tuto chvíli si jen znovu připomeňme, že van't Hoffova podmínka je pouze nutná, nikoli však postačující.

Pro přímou syntézu bromovodíku

$$\mathrm{H_2 + Br_2 \longrightarrow 2\,HBr}$$

naopak nalezneme dosti komplikovanou rychlostní rovnici

$$v = \frac{k c_{\mathrm{H_2}} c_{\mathrm{Br_2}}^{\frac{3}{2}}}{c_{\mathrm{Br_2}} + k' c_{\mathrm{HBr}}}$$

která není ve tvaru (1.3), nejsou pro ni tedy definovány reakční řády, a tím spíše reakce nemůže být elementární. Také vidíme, že reakční rychlost závisí na koncentraci produktu – hromadění produktu v systému reakci zpomaluje. Pokud je však stupeň konverze nízký, lze přítomnost HBr zanedbat. Rychlostní rovnice se pak zjednoduší do tvaru ($k' c_{\mathrm{HBr}} \ll c_{\mathrm{Br_2}}$)

$$v = k c_{\mathrm{H_2}} c_{\mathrm{Br_2}}^{\frac{1}{2}}$$

tj. na počátku je dílčí reakční řád vůči vodíku roven jedné a vůči bromu 0,5. Naopak v pozdějších fázích reakce je koncentrace HBr v systému vyšší a rychlostní rovnici lze zapsat ve tvaru ($k' c_{\mathrm{HBr}} \gg c_{\mathrm{Br_2}}$)

$$v = \frac{k}{k'} c_{\mathrm{H_2}} c_{\mathrm{Br_2}}^{\frac{3}{2}} c_{\mathrm{HBr}}^{-1}$$

tj. za uvedených podmínek je dílčí reakční řád vůči vodíku roven jedné, vůči bromu 1,5 a vůči HBr −1. Vidíme tedy, že stanovené hodnoty reakčních řádů jsou platné pouze v takovém koncentračním rozsahu, v jakém byly naměřeny. Jiná koncentrační oblast totiž představuje jiný speciální případ obecné rychlostní rovnice.

Posledním příkladem je enzymově katalyzovaná oxidace ethanolu na acetaldehyd

$$\mathrm{CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CHO}$$

kterou lze popsat rovnicí ($\mathrm{CH_3CH_2OH = EtOH}$)

$$v = \frac{k c_{\mathrm{E}} c_{\mathrm{EtOH}}}{K_{\mathrm{M}} + c_{\mathrm{EtOH}}}$$

kde k, K_{M} je nyní dvojice konstant charakteristických pro danou reakci (významem těchto konstant se budeme zabývat v kapitole 10). Tato rychlostní rovnice opět není ve tvaru (1.3), nelze tedy definovat reakční řády a zcela jistě reakce není elementární. Mimoto reakční rychlost závisí na koncentraci enzymu c_{E}, který není v reakci spotřebováván – enzym tedy skutečně působí jako katalyzátor.

Jednotky rychlostní konstanty

Viděli jsme, že rychlostní rovnice mohou nabývat poměrně rozmanitých tvarů. Konstanty vyskytující se v těchto rovnicích tak mohou mít nejrůznější jednotky. Jistotu v tomto zmateném světě nám naštěstí poskytuje rozměrová analýza. Ukažme si její využití na několika příkladech. Rychlostní rovnice pro elementární reakci prvního řádu

$$\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{P}$$

má tvar

$$v = kc_\mathrm{A}$$

Vyjádříme-li koncentraci v jednotkách mol dm^{-3} a čas v sekundách, bude jednotka rychlostní konstanty

$$[k] = \frac{[v]}{[c_\mathrm{A}]} = \frac{\mathrm{mol\ dm^{-3}\ s^{-1}}}{\mathrm{mol\ dm^{-3}}} = \mathrm{s^{-1}}$$

často se ale setkáme i s jednotkami stojícími mimo soustavu SI ($\mathrm{min^{-1}}$, $\mathrm{h^{-1}}$). Podobně v případě elementární reakce druhého řádu řídící se rychlostní rovnicí

$$v = kc_\mathrm{A}^2$$

můžeme odvodit jednotku rychlostní konstanty

$$[k] = \frac{[v]}{[c_\mathrm{A}]^2} = \frac{\mathrm{mol\ dm^{-3}\ s^{-1}}}{(\mathrm{mol\ dm^{-3}})^2} = \mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}}$$

v literatuře se však setkáme s nejrůznějšími obměnami této jednotky, např. $\mathrm{cm^3}$ $\mathrm{molekula^{-1}}$ $\mathrm{s^{-1}}$. Komplikovanější rychlostní rovnice

$$v = \frac{kc_\mathrm{E}c_\mathrm{EtOH}}{K_\mathrm{M} + c_\mathrm{EtOH}}$$

už obsahuje konstanty dvě. Jednotku konstanty K_M odvodíme snadno – ve jmenovateli se vyskytuje součet této konstanty s koncentrací ethanolu, samotná konstanta tedy také musí mít jednotku koncentrace

$$[K_\mathrm{M}] = \mathrm{mol\ dm^{-3}}$$

Pro jednotku konstanty k nyní získáme

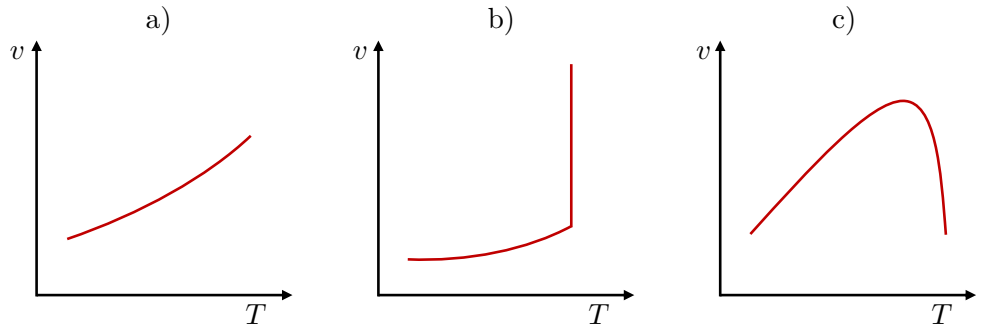
$$[k] = \frac{[v][K_\mathrm{M} + c_\mathrm{EtOH}]}{[c_\mathrm{E}][c_\mathrm{EtOH}]} = \frac{\mathrm{mol\ dm^{-3}\ s^{-1}\ mol\ dm^{-3}}}{(\mathrm{mol\ dm^{-3}})^2} = \mathrm{s^{-1}}$$

Ještě podotkněme, že u těchto složitějších rychlostních rovnic obvykle nehovoříme o rychlostních konstantách (zde např. v případě konstanty K_M), ale spíše o *parametrech*, jejichž hodnoty je pro danou reakci třeba nastavit na základě experimentálních dat.

1.5 Závislost reakční rychlosti na teplotě: Arrheniova rovnice

Teplota je obvykle klíčový parametr, kterým můžeme chemické reakce řídit. Snaha porozumět vlivu teploty na reakční rychlosti provází chemickou kinetiku od dob jejího vzniku. Dodnes se setkáváme s empirickým pravidlem, že zvýšení teploty soustavy o 10 °C zvýší rychlost reakce 1,5–3krát (často se toto tvrzení označuje jako pravidlo van't Hoffovo). Pravidlo docela dobře funguje pro reakce probíhající

„rozumně“ rychle. Nicméně v chemické praxi se setkáme s nejrůznějšími typy závislostí, z nichž některé jsou ilustrovány na obrázku 1.3.



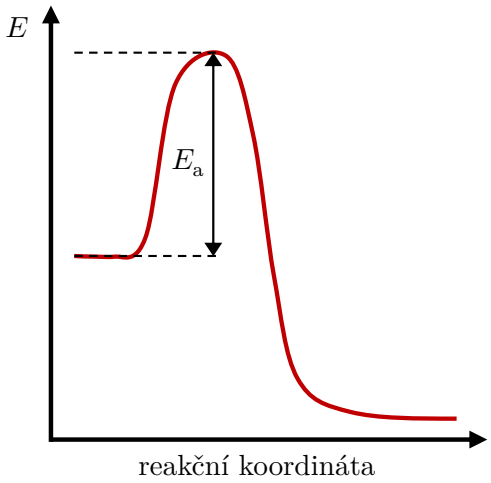
Obr. 1.3: Schématické znázornění možných průběhů závislosti reakční rychlosti na teplotě.

Případ a) se týká většiny „běžných“ reakcí, u nichž reakční rychlost s teplotou vzrůstá v širokém rozmezí teploty, a to více či méně strmě. Naopak graf b) ukazuje případ, kdy tato obvyklá závislost platí pouze do určité kritické teploty. Při teplotách nad touto kritickou teplotou reakce přechází do explozivního režimu. Konečně graf c) je typický pro enzymově katalyzované reakce, u nichž pozorujeme růst reakční rychlosti jen do určité teploty, neboť při vyšších teplotách podléhá podstatné množství enzymu denaturaci.

Matematicky je teplotní závislost rychlostní konstanty v mnoha případech (viz Obrázek 1.3a) dobře popsána empirickou, tzv. Arrheniovou rovnicí

$$\boxed{k = A\mathrm{e}^{-\frac{E_\mathrm{a}}{RT}}} \tag{1.5}$$

kde veličinu E_a označujeme jako **aktivační energii** a A jako tzv. **předexponenciální faktor**. Parametry E_a, A se pro konkrétní reakce optimalizují na základě experimentálních dat (viz níže). Arrheniovu rovnici je třeba chápat jako ryze fenomenologickou (tj. ze zkušenosti vyplývající), neboť ji není možné odvodit v pravém smyslu slova (viz modrý box níže). Stejně tak je zapotřebí jisté obezřetnosti při fyzikální interpretaci jejich parametrů. V teorii chemické kinetiky (viz kapitolu 11) se blíže seznámíme s pojmem reakční koordináty, pomocí které se dostaneme k chemikovi známému „energetickému profilu reakce“ (Obr. 1.4).



Obr. 1.4: Schématické znázornění reakční kooordináty s vyznačením energetické bariéry (aktivační energie, E_a).

Podle této představy vede cesta od reaktantů k produktům přes určitou energetickou bariéru, jejíž velikost právě interpretujeme jako aktivační energii. Aktivační energie by pak zřejmě měla být nezá-

porná veličina. Obrázek 1.4 se však obecně vztahuje pouze k elementárním reakcím! Pokud je reakce složena z více kroků, může být výsledná aktivační energie záporná (někdy se u složených reakcí hovoří o *zdánlivé* či *efektivní* aktivační energii). S touto situací se setkáváme zejména tehdy, způsobuje-li vyšší teplota rozklad reaktivního intermediátu. Rychlost výsledné reakce proto s rostoucí teplotou klesá, což se projeví právě zápornou aktivační energií. Příkladem této reakce je oxidace oxidu dusnatého

$$2\,\mathrm{NO} + \mathrm{O_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{NO_2}$$

Mechanismus této reakce lze vyjádřit schématem

$$\begin{aligned} 2\,\mathrm{NO} &\rightleftharpoons \mathrm{N_2O_2} \\ \mathrm{N_2O_2} + \mathrm{O_2} &\longrightarrow 2\,\mathrm{NO_2} \end{aligned}$$

Protože dimer $\mathrm{N_2O_2}$ se při vyšších teplotách rozkládá, je výsledná reakce zvyšováním teploty zpomalována. Kvantitativní pohled na zápornou aktivační energii podává následující příklad.

Příklad 1.7

Zadání: Uvažujme následující reakční schéma

$$\mathrm{A} + \mathrm{A} \overset{K}{\rightleftharpoons} \mathrm{A_2} \overset{k_2}{\longrightarrow} \mathrm{P}$$

Za jakých podmínek bude rychlostní konstanta výsledné reakce klesat s rostoucí teplotou?
Řešení: Uvedený zápis nám říká, že vznik meziproduktu $\mathrm{A_2}$ rychle dosáhne rovnováhy s jeho zpětným rozkladem, oproti mnohem pomalejšímu druhému kroku, kdy vzniká produkt P. V následujících kapitolách si ukážeme, že za těchto předpokladů platí pro rychlostní konstantu v rovnici

$$v = kc_{\mathrm{A}}$$

vztah

$$k = Kk_2$$

Pro teplotní závislost rychlostní konstanty výsledné reakce tedy platí

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T} + \frac{\mathrm{d}\ln k_2}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{\mathrm{dim}}H^{\mathrm{o}}}{RT^2} + \frac{\mathrm{d}\ln k_2}{\mathrm{d}T}$$

V této rovnici $\Delta_{\mathrm{dim}}H^{\mathrm{o}}$ značí dimerizační entalpii, tj. standardní reakční entalpii pro děj $\mathrm{A} + \mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{A_2}$. Předpokládejme, že reakce $\mathrm{A_2} \longrightarrow \mathrm{P}$ je elementární, a chová se tedy podle Arrheniovy rovnice. Pak je druhý člen v získané rovnici vždy kladný. Pokud je dimerizační entalpie kladná, pak také součet bude vždy kladný, a rychlostní konstanta výsledné reakce bude s teplotou růst. Pokud však bude dimerizační entalpie dostatečně záporná, může se stát, že výsledný součet bude také záporný. Výrazně záporná hodnota $\Delta_{\mathrm{dim}}H^{\mathrm{o}}$ přitom právě svědčí o tom, že vznikající dimer $\mathrm{A_2}$ je při vyšších teplotách nestabilní. V těchto případech tedy rychlostní konstanta výsledné reakce s rostoucí teplotou klesá.

Arrheniova rovnice včera, dnes a zítra

Empirické vztahy popisující teplotní závislost rychlostní konstanty se objevovaly již několik desetiletí před Arrheniem. Zásadní byl nicméně příspěvek nizozemského chemika J. H. van't Hoffa. Ve své slavné monografii *Études de Dynamique chimique* (1884) se mj. zabýval teplotní

závislostí rovnovážné konstanty, kterou bychom dnes zapsali ve tvaru

$$\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_\mathrm{r}H^\mathrm{o}}{RT^2}$$

kde $\Delta_\mathrm{r}H^\mathrm{o}$ je standardní reakční entalpie. Van't Hoff interpretoval rovnovážnou konstantu reakce

$$\mathrm{A} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}$$

jako podíl rychlostních konstant

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Předpokládal totiž, že za rovnováhy jsou rychlosti přímé a zpětné reakce totožné. Minimálně pro elementární reakce pak musí platit:

$$k_1 c_A = k_{-1} c_B$$

Jelikož ale podíl koncentrací $\frac{c_B}{c_A} = K = \frac{k_1}{k_{-1}}$ Rychlostní konstanty k_1, k_{-1} proto musí být svázány podmínkou

$$\frac{\mathrm{d}\ln k_1}{\mathrm{d}T} - \frac{\mathrm{d}\ln k_{-1}}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_\mathrm{r}H^\mathrm{o}}{RT^2} \tag{1.6}$$

Této podmínce lze nejjednodušším způsobem vyhovět, pokud vztahy pro obě rychlostní konstanty budou mít tvar

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{A}{T^2} + B$$

kde A, B jsou parametry pro danou reakci. Na jeho práci navázal švédský fyzik a chemik Svante Arrhenius, který roku 1889 upozornil na to, že rovnice vyjadřující van't Hoffovu podmínku (1.6) nemá jednoznačné řešení. Pokud totiž zapíšeme konstanty přímé a zpětné reakce ve tvaru

$$\ln k_1 = -\frac{A_1}{T} + B(T)$$
$$\ln k_{-1} = -\frac{A_{-1}}{T} + B(T)$$

pak tyto konstanty splňují van't Hoffovu podmínku (1.6), i když $B(T)$ bude libovolnou funkcí teploty – omezení spočívá pouze v tom, že tato funkce musí být pro přímou i zpětnou reakci stejná. Arrhenius si uvědomil, že řešení tohoto problému se neobejde bez dodatečných předpokladů.

Tyto chybějící předpoklady Arrhenius hledal v molekulárním pohledu na věc. Věděl, že rychlostní konstanta roste s teplotou příliš výrazně na to, aby důvod spočíval pouze ve zvýšení střední kinetické energie reagujících molekul. Formuloval proto následující představu: do chemické reakce ve skutečnosti nevstupuje „normální" molekula reaktantu, ale její jakási hypotetická „aktivní" forma. S rostoucí teplotou pak roste zastoupení těchto aktivních forem reaktantů, proto zvýšení teploty způsobí urychlení reakce. Matematicky tuto představu formuloval tak, že rychlostní konstanta přímé reakce je vlastně rovnovážnou konstantou popisující rovnováhu mezi neaktivní a aktivní formou reaktantu A. Platí pro ni tedy známý van't Hoffův vztah pro teplotní závislost rovnovážné konstanty

$$k_1 = \frac{c_\mathrm{A}^\mathrm{akt}}{c_\mathrm{A}^\mathrm{neakt}} \implies \frac{\mathrm{d}\ln k_1}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_\mathrm{r}H_1^\mathrm{o}}{RT^2}$$

kde $\Delta_\mathrm{r}H^\mathrm{o}$ je změna entalpie spojená se vznikem aktivní formy reaktantu z formy neaktivní (tedy „aktivační entalpie"). Pro zpětnou reakci pak platí stejné úvahy, pouze vztažené na molekuly reaktantu B

$$k_{-1} = \frac{c_\mathrm{B}^\mathrm{akt}}{c_\mathrm{B}^\mathrm{neakt}} \implies \frac{\mathrm{d}\ln k_{-1}}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_\mathrm{r}H_{-1}^\mathrm{o}}{RT^2}$$

Takto Arrheniem formulované rovnice pro rychlostní konstanty van't Hoffovu podmínku (1.6) splňují, přičemž reakční entalpie $\Delta_r H^\circ$ v této podmínce je dána rozdílem aktivačních entalpií přímé a zpětné reakce.
Na představu vzniku „aktivovaných" molekul reaktantu jsme v chemii zvyklí dodnes. Jasnější pohled na aktivační bariéru, kterou reaktanty musí překonat, nicméně přinesla až teorie aktivovaného komplexu roku 1935, kdy ji nezávisle na sobě formulovali H. Eyring a M. G. Evans s M. Polányim. Jak uvidíme v kapitole 11, tato teorie dává určitý fyzikální význam také předexponenciálnímu faktoru v Arrheniově rovnici. Od dob Arrheniových sice přibyla řada korelačních vztahů, jimiž lze závislost $k(T)$ popsat (např. vztah 1.7 níže), parametry v těchto vztazích však postrádají fyzikální význam. Elegantní triumf van't Hoffa a Arrhenia tak zůstává neporažen.

Vraťme se k otázce hledání parametrů Arrheniovy rovnice pro konkrétní reakce. Například, pokud máme k dispozici hodnoty rychlostních konstant k_1, k_2 při dvou různých teplotách T_1, T_2, můžeme aktivační energii vyjádřit ze vztahu

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

Máme-li k dispozici více než dva experimentální body, nalezneme hodnoty parametrů E_A, A lineární regresí. Arrheniovu rovnici v tomto případě převedeme do linearizovaného tvaru[2]

$$\ln k = \ln A - \frac{E_\mathrm{a}}{RT}$$

Experimentální hodnoty (T_i, k_i) tedy vyneseme ve formě $(1/T_i, \ln k_i)$. Směrnice tohoto výnosu má hodnotu $-E_\mathrm{a}/RT$ a průsečík se svislou osou $\ln A$. V použitém teplotním rozsahu pak Arrheniova rovnice dobře popisuje závislost rychlostní konstanty. Mimo tento interval však můžeme pozorovat významné odchylky od Arrheniovy rovnice. Sluší se poznamenat, že linearizace je užitečná pro vizualizaci, ale samotné fitování je vhodnější provádět bez linearizace, která deformuje data.

Příklad 1.8

Zadání: Americký fyzik a vynálezce Amos Emerson Dolbear popsal v článku *The Cricket as a Thermometer* (1897) inovativní způsob měření teploty. Zjištěním, že frekvence cvrkání cvrčků je významně závislá na teplotě, podnítil výzkum mnoha budoucích badatelů. Například Robert T. Edes zaznamenal následující teplotní závislost

Tabulka 1.1: Frekvence cvrkání cvrčků (*Oecanthus niveus*) při různých teplotách.

t (°F)	59	60	63	66	70	72	75	79	82
n (min^{-1})	77	87	100	112	129	138	162	182	204

Jaké parametry Arrheniovy rovnice odpovídají těmto naměřeným hodnotám?

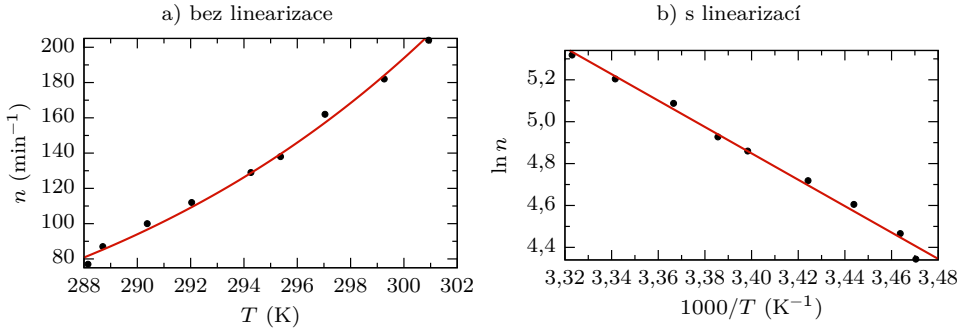
Řešení: Parametry nalezneme metodou nejmenších čtverců. Tu můžeme aplikovat buď přímo na Arrheniovu rovnici (tj. fitujeme parametry exponenciální funkce, viz Obr. 1.5a), přičemž získáme hodnoty

$$A = 2{,}554 \cdot 10^{11}\ \mathrm{min}^{-1}, E_\mathrm{a} = 52{,}376\ \mathrm{kJ\ mol}^{-1}$$

Nebo ji aplikujeme na Arrheniovu rovnici v linearizovaném tvaru (tj. fitujeme parametry přímky, viz Obr. 1.5b). Pak získáme hodnoty

$$A = 2{,}554 \cdot 10^{11}\ \mathrm{min}^{-1}, E_\mathrm{a} = 52{,}372\ \mathrm{kJ\ mol}^{-1}$$

[2] V tomto zápisu se dopouštíme jisté nedůslednosti, neboť rychlostní konstanta (ani předexponenciální faktor) nejsou bezrozměrové veličiny.



Obr. 1.5: Experimentální data fitovaná a) přímo na Arrheniovu rovnici, b) na Arrheniovu rovnici v linearizovaném tvaru.

Zájemce o další neobvyklá využití Arrheniovy rovnice odkazujeme na pěkný článek Keitha J. Laidlera (*Journal of Chemical Education*, **1972**, *49*, 301–380).

Pokud chceme popsat teplotní závislost rychlostní konstanty v širším rozmezí teplot, musíme připustit závislost předexponenciálního faktoru A na teplotě, tj. $A \equiv A(T)$. Arrheniovu rovnici pak přepíšeme do modifikovaného tvaru

$$k = A' T^m \mathrm{e}^{-\frac{E_\mathrm{a}}{RT}} \tag{1.7}$$

kde parametry A', m, E_a chápeme jako teplotně nezávislé parametry. Často se s velkými odchylkami od Arrheniovy rovnice setkáváme při nízkých teplotách, neboť podle ní by se měla rychlostní konstanta limitně blížit nule

$$\lim_{T \to 0^+} A \mathrm{e}^{-\frac{E_\mathrm{a}}{RT}} = 0$$

Ve skutečnosti se rychlostní konstanty v oblasti nízkých mění poměrně málo a konvergují k nenulové hodnotě. Vysvětlení je třeba hledat v kvantově-mechanickém chování jader (viz modrý box níže).

Nearrheniovské chování: Přes bariéry tunelováním

Chování molekul v okolí aktivační bariéry jsme zvyklí si představovat v pojmech klasické fyziky. V jistém úseku reakční koordináty se nachází lokální maximum potenciální energie a molekula tuto bariéru může překonat jen tehdy, má-li dostatečnou energii. Tento obrázek se může rozpadnout pod tíhou kvantových efektů. Kdy taková situace nastane? Vyjděme z toho, že de Broglieho vlnová délka částice o hmotnosti m a kinetické energii E je dána vztahem

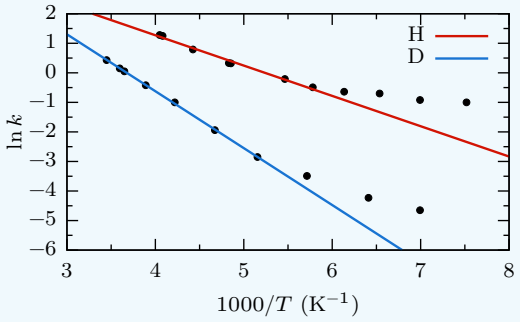
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$$

Aktivační energie typické chemické reakce se pohybuje kolem 50 kJ mol^{-1}. Vypočítejme si hodnoty λ pro částice různých hmotností (elektron, isotopy H, D, T, Br), které mají kinetickou energii rovnou právě této hodnotě (viz Tabulku 1.2). Uvedené částice musí při chemických reakcích překonávat vzdálenosti v řádech 1 Å. Vidíme, že elektronové vlny jsou delokalizovány přes podstatně širší vzdálenosti – elektrony tak mohou tunelováním překonávat poměrně široké bariéry (nejen při chemických reakcích). Naopak o atomech bromu budeme i v molekulárním světě hovořit spíše jako o klasických částicích, neboť jsou lokalizovány pořád poměrně přesně.

Tabulka 1.2: De Broglieovy vlnové délky různých částic majících kinetickou energii 50 kJ mol^{-1}, odpovídající běžné aktivační energii chemických reakcí.

částice	e^-	H	D	T	Br
λ/Å	26,9	0,63	0,45	0,36	0,07

Zajímavým mezistupněm jsou však představitelé prvních pozic v periodické tabulce prvků. Na tunelovací schopnosti isotopů vodíku (H, D, T) a od nich odvozených iontů v chemii narážíme až překvapivě často (acidobazické reakce, konfigurační inverze aminů, vodivost iontu H^+ aj.). Umět si poradit s bariérou na reakční koordinátě se hodí zvláště při nízkých teplotách, kdy se většina molekul nachází v základním stavu, a není tedy schopna bariéru „poctivě“ překonat. Kvantově-mechanické tunelování zde představuje konkurenční reakční mechanismus, který se stává při nízkých teplotách dominantním. Rychlostní konstanta tohoto procesu je teplotně nezávislá, proto v určitém rozmezí teplot pozorujeme přibližně konstantní hodnotu rychlostní konstanty namísto poklesu do nulové hodnoty. Na Obr. 1.6 vidíme linearizované Arrheniovy výnosy pro přesmyk stericky objemného radikálu, při němž dochází k přenosu protonu. V obrázku jsou srovnány rychlostní konstanty tohoto radikálu spolu s konstantami naměřenými pro jeho perdeuterovaný analog.



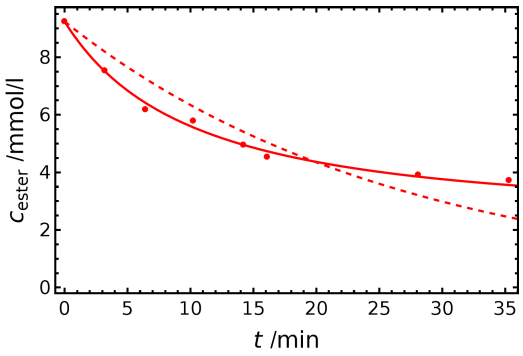
Obr. 1.6: Teplotní závislost rychlostní konstanty přesmyku 2,4,6-tri-*terc*-butylfenylového radikálu a jeho perdeuterovaného analoga (*American Chemical Society*, **1976**, *98*, 6803–6811).

Vidíme, že zatímco v oblasti vyšších teplot jsou oba výnosy lineární, v oblasti nízkých teplot vykazují oba radikály významné odchylky od Arrheniovy rovnice. Zatímco při vyšších teplotách lze bariéru pro přenos protonu (či deuteria) překonat termálně, při nízkých teplotách je jediným dostupným mechanismem právě tunelování. Rychlostní konstanty přesmyku obou radikálů se pak s teplotou v tomto „tunelovacím režimu“ mění poměrně málo a limitně se blíží konstantě, která je v případě deuterovaného analoga nižší. To svědčí o relativně vyšší tunelovací schopnosti isotopu H (viz Tabulku 1.2).

2 Integrace rychlostních rovnic

V minulé kapitole jsme zjistili, jakým způsobem formulovat rychlostní rovnice: na jedné straně máme definici rychlosti reakce jako derivaci koncentrace podle času a na druhé straně je nějaká funkce koncentrací reaktantů, produktů či katalyzátoru - většinou ve formě součinu. Takto sestavená rychlostní rovnice je pak z matematického pohledu rovnicí diferenciální, jejímž řešením je **časová závislost koncentrace**. V této kapitole se blíže podíváme na jednoduché typy reakcí (reakce nultého až druhého řádu, reakce vratné, bočné a následné), abychom získali představu o tom, jak tato řešení vypadají, a abychom je případně poté rozeznali v experimentálních datech.

Ukažme si to na příkladu. V předmětu Laboratoř fyzikální chemie na VŠCHT se mimo jiné zkoumá bazická hydrolýza esteru, kdy se v určitých časech postupně měří koncentrace zbývajícího esteru. Tato naměřená data jsou ve formě grafu na obrázku 2.1. Jakého řádu je pozorovaná reakce? V této kapitole si odvodíme, že pro různý řád ubývá koncentrace reaktantů různým způsobem. Můžeme tak porovnat např. časový průběh reakce prvního a druhého řádu s experimentálními daty. Na obrázku 2.1 vidíme na první pohled, že funkce pro reakci prvního řádu (čárkovaná křivka) datům příliš neodpovídá, zatímco funkce pro reakci druhého řádu (plná křivka) vystihuje experiment výborně.



Obr. 2.1: Experimentální hodnoty koncentrace esteru při bazické hydrolýze (body), proložená křivka pro reakci prvního řádu (čárkovaná) a druhého řádu (plná).

2.1 Reakce nultého řádu

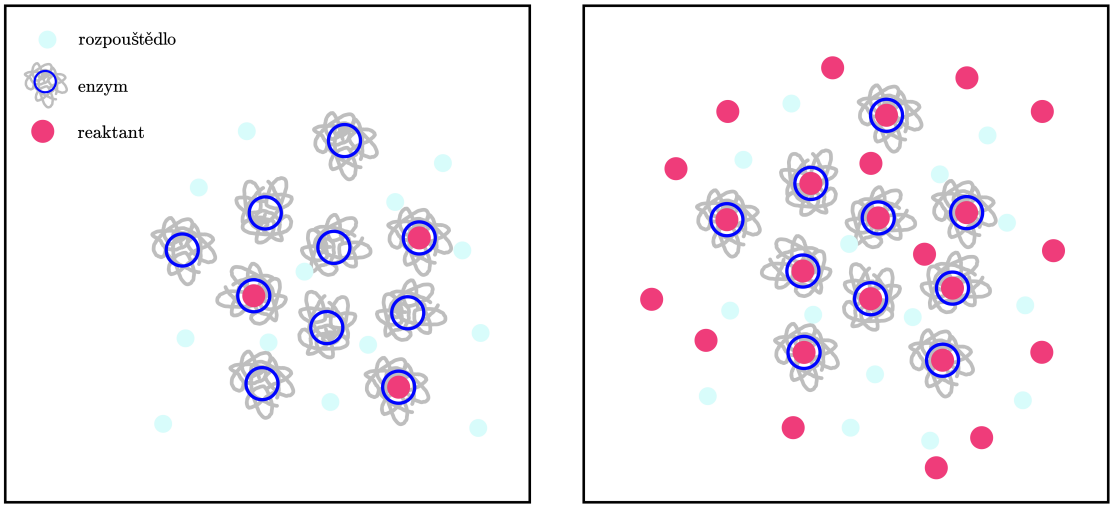
Rychlostní rovnice pro reakci nultého řádu s reaktantem A a rychlostní konstantou k je

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = -k. \tag{2.1}$$

Co tato rovnice znamená? Rychlost reakce **nezávisí na koncentraci výchozích látek**, neboť na pravé straně rovnice žádná koncentrace nevystupuje. Ať máme reaktantu kolik chceme, bude se odbourávat stále stejně rychle. Taková kinetika je typická pro **katalyzované reakce pracující se zcela nasyceným katalyzátorem**. Příkladem dobře známým i některým ze čtenářů je enzymatické odbourávání ethanolu. Ethanol (reaktant) se díky enzymu alkoholdehydrogenáze přeměňuje na produkty. Podle relativního množství molekul ethanolu a enzymu lze uvažovat dvě možnosti:

- Výrazný nadbytek enzymu oproti ethanolu. Po přidání ethanolu budou tyto dodatečné molekuly odchyceny volnými molekulami enzymu, a rychlost reakce se tak zvýší, neboť za jednotku času dojde k většímu počtu přeměn ethanolu (viz obrázek 2.2 (a)). Nejedná se tedy o reakci nultého řádu, neboť rychlost se s množstvím výchozí látky mění.

- Velký nadbytek ethanolu oproti enzymu. V takovémto případě budou prakticky všechny přítomné molekuly enzymu nasycené molekulami ethanolu. Když pak o trochu změníme množství ethanolu, na rychlost reakce to nebude mít vliv, neboť – díky nasycení enzymu – bude počet přeměn ethanolu za jednotku času stále stejný (viz obrázek 2.2 (b)). V tomto režimu reakce řídí kinetikou nultého řádu popsanou rovnicí (2.1).



Obr. 2.2: (a) Situace, kdy je v systému přebytek enzymu oproti reaktantu. (b) Reaktantu je více než enzymu, který je nasycen.

Odvození: Kinetika reakce nultého řádu

Rovnici (2.1) nyní můžeme vyřešit. Hledáme funkci času, která jsouc zderivována, poskytne nám konstantu. Většina čtenářů odhadne, že takováto funkce je funkce lineární. Formálně k výsledku můžeme dojít po separaci proměnných integrací od počátečního času $t = 0$ odpovídajícího počáteční koncentraci $c_{\mathrm{A}0}$ do nějakého času t odpovídajícího koncentraci $c_{\mathrm{A}}(t)$, tj.

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = -k \quad \Longrightarrow \quad \int_{c_{\mathrm{A}0}}^{c_{\mathrm{A}}(t)} \mathrm{d}c_{\mathrm{A}} = -k \int_0^t \mathrm{d}t' \quad \Longrightarrow \quad c_{\mathrm{A}}(t) - c_{\mathrm{A},0} = -kt.$$

Získáme tak lineární závislost koncentrace reaktantu A na čase pro reakci nultého řádu

$$\boxed{c_{\mathrm{A}}(t) = c_{\mathrm{A}0} - kt}. \tag{2.2}$$

Graficky toto řešení odpovídá klesající přímce protínající vertikální osu v hodnotě počáteční koncentrace $c_{\mathrm{A}0}$ (viz obrázek 2.3 (a)). Čas, ve kterém přímka protíná horizontální osu, odpovídá času τ_{R}, kdy je koncentrace reaktantu A nulová, neboli $c_{\mathrm{A}}(\tau_{\mathrm{R}}) = 0$. Tento čas se nazývá **reakční čas** a lze jej jednoduše určit z rovnice (2.2) dosazením

$$c_{\mathrm{A}}(\tau_{\mathrm{R}}) = 0 \quad \Longrightarrow \quad c_{\mathrm{A}0} - k\tau_{\mathrm{R}} = 0,$$

a tedy

$$\boxed{\tau_{\mathrm{R}} = \frac{c_{\mathrm{A0}}}{k}}. \tag{2.3}$$

Reakční čas je veličina, kterou lze určit pouze pro reakce nultého řádu (u ostatních reakcí ke stavu, kdy by došlo k úplnému zreagování výchozích látek, v konečném čase nedojde).

Čas $\tau_{1/2}$, za který zreaguje právě polovina počátečního množství výchozích látek, se nazývá **poločas reakce** (anglicky *half-life*). Lze jej opět jednoduše získat dosazením do rovnice (2.2), neboť platí

$$c_{\mathrm{A}}(\tau_{1/2}) = \frac{c_{\mathrm{A0}}}{2} \qquad \Longrightarrow \qquad c_{\mathrm{A0}} - k\tau_{1/2} = \frac{c_{\mathrm{A0}}}{2}$$

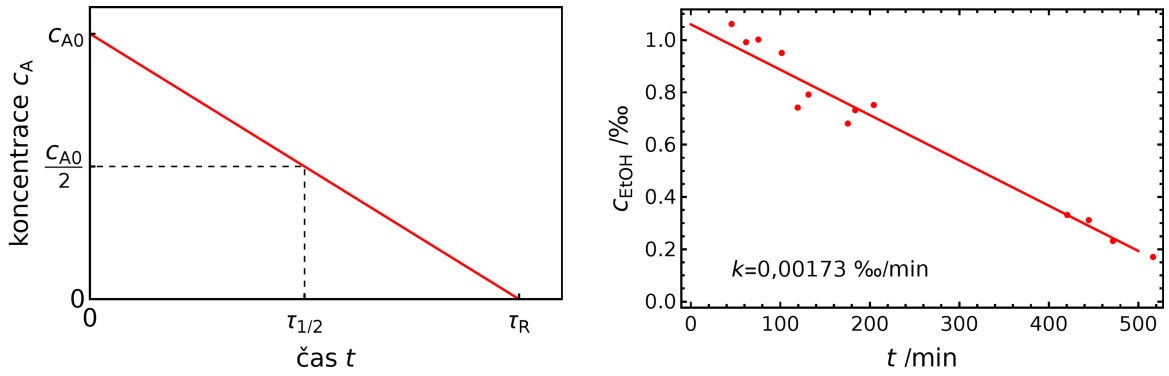
a tedy

$$\boxed{\tau_{1/2} = \frac{c_{\mathrm{A0}}}{2k}}. \tag{2.4}$$

Graficky jsou oba časy zobrazeny na obrázku 2.3 (a).

Na obrázku 2.3 (b) jsou experimentální hodnoty koncentrace ethanolu v krvi studenta v závislosti na čase měřené během kulturní události KaCheKRan. Experimentátor (a vzorek v jedné osobě) k experimentu píše (uvádíme věrný přepis, pouze jméno bylo zkráceno na iniciálu):

> *Ahoj Petře,*
> *posílám své měření aktivitu své alkoholdehydrogenasy, jak jsem slíbil. Měření bylo provedeno tak, že jsem někdy kolem půlnoci přestal přidávat substrát do bioreaktoru a poté vždy po přesném časovém intervalu „když jsem si vzpomněl“ změřil koncentraci substrátu. Výsledkem je vcelku lineární závislost. Bohužel jsem se potřeboval i trošku vyspat, takže rozložení bodů v čase není moc rovnoměrné.*
> *S pozdravem,*
> *F.*



Obr. 2.3: (a) Závislost koncentrace na čase pro kinetiku nultého řádu. Vyznačeny jsou poločas reakce $\tau_{1/2}$ a reakční čas τ_{R}. (b) Experimentální data měření množství ethanolu v krvi F.H. měřené na společenské události KaCheKRan (body) proložená rovnicí (2.2) (křivka).

Příklad 2.1

Zadání: Na základě dat uvedených v obrázku 2.3 (b) a za předpokladu, že v čase $t = 0$ min udeřila půlnoc, odpovězte na následující otázky:

a) V kolik hodin mohl vzorek beztrestně usednout za volant automobilu a jezdit po veřejných komunikacích (tj. kdy klesla koncentrace ethanolu v krvi na 0)?

b) V jakém rozmezí hodin vzorek asi spal?

Řešení:

a) Pro čas, kdy bude koncentrace v reakci nultého řádu nulová, platí vztah

$$\tau_{\mathrm{R}} = \frac{c_{\mathrm{EtOH},0}}{k}.$$

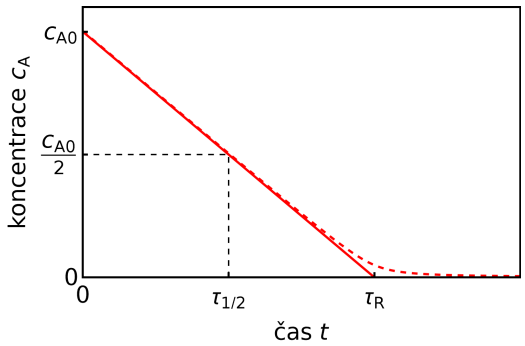
Když z grafu odečteme počáteční koncentraci ethanolu $c_{\mathrm{EtOH},0} = 1{,}05$ ‰, z regrese získáme rychlostní konstantu $k = 0{,}00173$ ‰/min (uvedena v grafu) a dosadíme, získáme reakční čas

$$\tau_{\mathrm{R}} = 606{,}94\,\mathrm{min} = 10\,\mathrm{h}\,7\,\mathrm{min}.$$

Za volant tedy beztrestně za daných okolností mohl asi v 10 h.

b) Z naměřených dat je patrné, že měření ustalo zhruba na dobu mezi 220. a 400. minutou od půlnoci. V této době zřejmě vzorek spal. Jedná se tedy o rozmezí mezi 3:40 a 6:40. Vzorek tak spal asi tři hodiny.

Zbývá dodat, že ve skutečnosti se kinetikou nultého řádu žádná reakce plně neřídí. Odhlédněme teď od skutečnosti, že po překročení reakčního času bychom kupř. mohli dosáhnout záporných koncentrací. Rovnice (2.1) platí pouze za podmínky, kdy je – např. u zmíněné enzymové katalýzy – velký nadbytek reaktantu oproti dostupnému enzymu či jinému katalyzátoru. Když se však po čase reaktant vyčerpá natolik, že jeho množství bude porovnatelné nebo nižší než množství enzymu, reakce již kinetikou nultého řádu probíhat nebude – octneme se v situaci na obrázku 2.2 (a). Skutečný průběh koncentrace v čase tak může vypadat asi jako na obrázku 2.4.



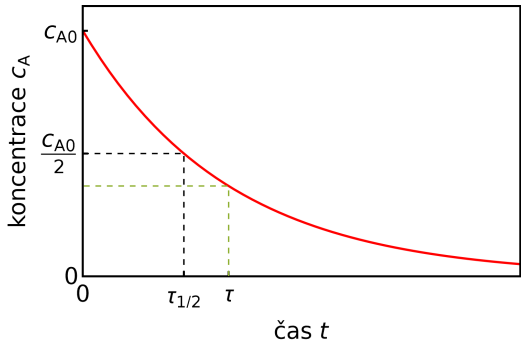
Obr. 2.4: Závislost koncentrace na čase pro kinetiku nultého řádu (plná křivka) a možný reálný průběh koncentrace reaktantu (čárkovaná křivka).

2.2 Reakce prvního řádu

Reakci prvního řádu lze schematicky zapsat jako

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k} \mathrm{P}.$$

Kinetikou prvního řádu se řídí zcela náhodné rozpady. Dokonale tuto podmínku splňují rozpady radioaktivních nuklidů. Kinetikou prvního řádu se řídí také deexcitace vzbuzené molekuly a tedy rychlost fluorescence či fosforescence. S touto kinetikou se ale setkáváme často v chemii, při různých nevratných rozpadech látek.



Obr. 2.5: Závislost koncentrace na čase pro kinetiku prvního řádu. Vyznačen je poločas reakce $\tau_{1/2}$ a doba života τ.

Odvození: Reakce prvního řádu

Rychlostní rovnice pro kinetiku prvního řádu nabývá tvar

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = -kc_\mathrm{A}. \tag{2.5}$$

Hledáme nyní funkci času, která jsouc zderivována, poskytne sebe samu až na multiplikativní konstantu. Nepřekvapí nás, že řešením bude exponenciální funkce. Řešení získáme opět integrací po separaci proměnných

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = -kc_\mathrm{A} \quad \Longrightarrow \quad \int_{c_{\mathrm{A}0}}^{c_\mathrm{A}(t)} \frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{c_\mathrm{A}} = -k\int_0^t \mathrm{d}t' \quad \Longrightarrow \quad \ln\frac{c_\mathrm{A}(t)}{c_{\mathrm{A}0}} = -kt \quad \Longrightarrow \quad \frac{c_\mathrm{A}(t)}{c_{\mathrm{A}0}} = \mathrm{e}^{-kt},$$

a časová závislost koncentrace reaktantu A na čase pro reakci prvního řádu je tak

$$\boxed{c_\mathrm{A}(t) = c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-kt}}. \tag{2.6}$$

Graficky je řešením klesající exponenciála, která vertikální osu protíná v hodnotě počáteční koncentrace $c_{\mathrm{A}0}$ (viz obrázek 2.5). Na rozdíl od reakce nultého řádu však hodnota koncentrace $c_\mathrm{A}(t)$ v žádném konečném čase na nulovou hodnotu neklesne. Reakční čas zde tedy již nemá smysl určovat.

Poločas reakce $\tau_{1/2}$ pro reakci prvního řádu získáme dosazením $c_\mathrm{A}(\tau_{1/2}) = \frac{c_{\mathrm{A}0}}{2}$ do rovnice (2.6), tj.

$$c_\mathrm{A}(\tau_{1/2}) = \frac{c_{\mathrm{A}0}}{2} \quad \Longrightarrow \quad c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-k\tau_{1/2}} = \frac{c_{\mathrm{A}0}}{2} \quad \Longrightarrow \quad \mathrm{e}^{-k\tau_{1/2}} = \frac{1}{2} \quad \Longrightarrow \quad -k\tau_{1/2} = -\ln 2$$

a tedy

$$\boxed{\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}}. \tag{2.7}$$

Důležitým rozdílem oproti vztahu pro poločas reakce nultého řádu (2.4) je, že tento poločas reakce prvního řádu nezávisí na počáteční koncentraci výchozí látky A.

Reakce prvního řádu jsou často určeny ještě jedním charakteristickým časem, tzv. **dobou života** τ (anglicky *lifetime*). Doba života je průměrný čas, po jaký molekula reaktantu A „žije“, tj. průměrná doba, po které dojde k přeměně molekuly látky A. Platí pro ni vztah

$$\boxed{\tau = \frac{1}{k}}.$$

Odvození: Doba života

Představme si nejprve tuto situaci: Relativně velká skupina žáků dostala na konci roku známky z nějakého předmětu. 60 % žáků získalo jedničku, 30 % žáků získalo dvojku a zbylých 10 % získalo trojku. Jaká byla průměrná známka v této skupině? Získáme ji tak, že spočteme

$$1 \cdot 0{,}6 + 2 \cdot 0{,}3 + 3 \cdot 0{,}1 = 1{,}5,$$

tedy průměrná známka je 1,5. Matematicky jsme provedli to, že jsme každou známku (jejíž průměrnou hodnotu hledáme) vynásobili četností, se kterou nastala, a vše sečetli, tj. provedli jsme součet

$$\text{průměrná známka} = \sum_{\text{známky}} \text{známka} \cdot \text{četnost známky}.$$

Když chceme určit průměrný čas, po který molekula A „žije“, uděláme to stejně: každý čas vynásobíme četností, se kterou se daného času molekula A dožila. Vše se ale odehrává ve spojitém čase a jednotlivé časy namísto sumy zintegrujeme, tj.

$$\text{doba života} = \int_{\text{čas}} \text{čas} \cdot \text{četnost dožití do tohoto času}.$$

Jaká je však „četnost dožití do tohoto času“? Je to množství molekul látky A, které „žily“ do času t, vydělené počátečním množstvím molekul látky A. A kolik molekul látky A žilo do času t? Právě tolik, kolik se jich v tomto čase t rozpadlo. A kolik molekul látky A se rozpadne v čase t? To je dáno úbytkem $-\mathrm{d}c_\mathrm{A}(t)$ množství látky A v čase t. A čemu je tento úbytek roven? Odpověď získáme z rychlostní rovnice (2.5), tedy že $-\mathrm{d}c_\mathrm{A}(t) = k.c_\mathrm{A}\mathrm{d}t$. Četnost dožití do času t je tedy

$$\text{četnost dožití do času } t = \frac{\text{množství žijící do času } t}{\text{počáteční množství}} = \frac{\text{úbytek v čase } t}{\text{počáteční množství}} = \frac{-\mathrm{d}c_\mathrm{A}(t)}{c_{\mathrm{A}0}} = \frac{kc_\mathrm{A}}{c_{\mathrm{A}0}}\mathrm{d}t,$$

a výše zmíněný integrál přes veškerý možný čas tak můžeme pro dobu života τ zapsat jako

$$\tau = \int_0^\infty t \cdot \frac{kc_\mathrm{A}}{c_{\mathrm{A}0}}\mathrm{d}t = \int_0^\infty t \cdot \frac{k.c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-kt}}{c_{\mathrm{A}0}}\mathrm{d}t = k\int_0^\infty t\mathrm{e}^{-kt}\mathrm{d}t.$$

Integraci provedeme *per partes*, tj.

$$\int_0^\infty t\mathrm{e}^{-kt}\mathrm{d}t = \begin{vmatrix} u = t & v' = \mathrm{e}^{-kt} \\ u' = 1 & v = \frac{\mathrm{e}^{-kt}}{-k} \end{vmatrix} = \underbrace{\left[t \cdot \frac{\mathrm{e}^{-kt}}{-k}\right]_0^\infty}_{=0} - \int_0^\infty \frac{\mathrm{e}^{-kt}}{-k}\mathrm{d}t = -\frac{1}{k^2}\left[\mathrm{e}^{-kt}\right]_0^\infty = \frac{1}{k^2},$$

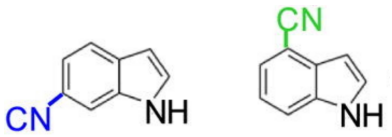
a doba života je tedy

$$\tau = k\int_0^\infty t\mathrm{e}^{-kt}\mathrm{d}t = k \cdot \frac{1}{k^2},$$

$$\tau = \frac{1}{k}. \tag{2.8}$$

Příkladem přeměny prvního řádu je **fluorescence** – děj, při kterém dochází k vyzáření fotonu z excitované molekuly. Fluorescenci s rychlostní konstantou k_F můžeme schématicky zapsat jako

$$\text{excitovaný chromofor} \xrightarrow{k_\mathrm{F}} \text{deexcitovaný chromofor} + \text{foton}.$$



(a) (b)

Obr. 2.6: Struktury kyanoderivátů indolu, jejichž časové závislosti intenzity fluorescence jsou na obrázku 2.7.

Doba života excitovaného chromoforu – a tedy průměrná doba fluorescence – je pak

$$\tau_{\mathrm{F}} = \frac{1}{k_{\mathrm{F}}}.$$

Na obrázku 2.7 jsou časové závislosti intenzity fluorescence pro dva kyanoderiváty indolu (který je základem aminokyseliny tryptofanu), jejichž struktury jsou na obrázku 2.6. Byť se tyto molekuly liší jen v pozici kyanoskupiny, jejich doba života je dle experimentu velmi odlišná – jak si spočítáme v příkladu 2.2, liší se více než desetinásobně!

Příklad 2.2

Zadání: Na základě dat uvedených v obrázku 2.7 spočítejte doby života obou kyanoderivátů v excitovaném stavu.

Řešení: Pro dobu života platí vztah

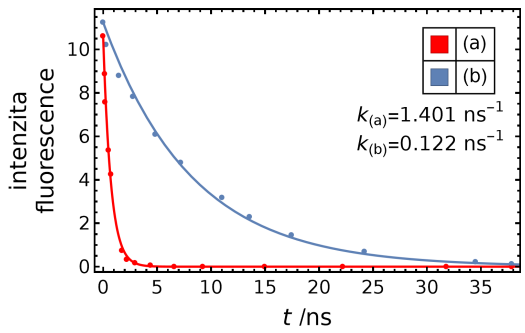
$$\tau = \frac{1}{k}.$$

Když tedy dosadíme rychlostní konstanty z grafu na obrázku 2.7, dostaneme doby života

$$\tau_{(\mathrm{a})} = \frac{1}{1{,}401} = 0{,}71\,\mathrm{ns}$$
$$\tau_{(\mathrm{b})} = \frac{1}{0{,}122} = 8{,}20\,\mathrm{ns}.$$

Jiným dějem probíhající kinetikou prvního řádu je **radioaktivní rozpad** nestabilních atomových jader. Zde je vhodnější pracovat s počtem jader N spíše než s koncentrací. V tomto případě se zavádí pojem **aktivita** jádra A, která je definována jako počet přeměněných jader za jednotku času, tedy vztahem

$$A = \left|\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}\right|. \tag{2.9}$$



Obr. 2.7: Experimentální hodnoty časové závislosti fluorescence kyanoderivátů (a) a (b) z obrázku 2.6. Data převzata z *Chem. Phys. Lett.* **2017**, 685, 133–138.

Abychom získali závislost počtu jader na čase, řešíme (jakožto přeměnu prvního řádu) rovnici

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = -\lambda N \qquad \Longrightarrow \qquad N = N_0 \mathrm{e}^{-\lambda t},$$

kde λ je tzv. **rozpadová konstanta** (má význam rychlostní konstanty rozpadu) a N_0 je počáteční množství jader. Z tohoto řešení můžeme získat hned dvě informace:

- aktivitu lze nyní vyjádřit jako

$$A = \left|\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}\right| = \lambda N = \lambda N_0 \mathrm{e}^{-\lambda t},$$

  tedy že s časem exponenciálně klesá,

- pro poločas rozpadu jádra platí (srovnej rovnice (2.6) a (2.7))

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}.$$

2.3 Reakce druhého řádu

U reakce druhého řádu popíšeme dva možné případy. První možností je, že reakce probíhá podle schématu

$$2\,\mathrm{A} \xrightarrow{k} \mathrm{P}.$$

Příkladem takového děje je disproporcionace chlornanového aniontu na chlorečnanový a chloridový anion. Souhrnná reakce má sice rovnici

$$3\,\mathrm{ClO^-} \longrightarrow \mathrm{ClO_3^-} + 2\,\mathrm{Cl^-},$$

což by nám mohlo napovídat, že se jedná o reakci třetího řádu, ve skutečnosti však probíhá ve dvou krocích

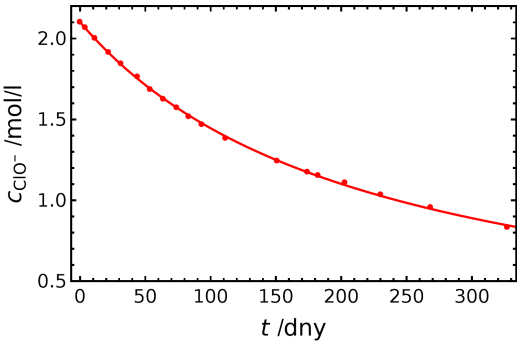
$$\begin{aligned} 2\,\mathrm{ClO^-} &\longrightarrow \mathrm{ClO_2^-} + \mathrm{Cl^-} \\ \mathrm{ClO_2^-} + \mathrm{ClO^-} &\longrightarrow \mathrm{ClO_3^-} + \mathrm{Cl^-} \end{aligned}$$

a jelikož je první krok pomalejší, určuje rychlost celého děje. V tomto kroku se musí spolu potkat dvě molekuly $\mathrm{ClO^-}$. Reakce je tak druhého řádu. Podíváme-li se na obrázek 2.8, vidíme velmi dobrou shodu funkce pro reakci druhého řádu s experimentálně naměřenými hodnotami koncentrace chlornanového aniontu v čase. Tato reakce je hezkým příkladem toho, kdy řád reakce není dán stechiometrií souhrnné reakce.

Odvození: Reakce druhého řádu typu $2\,\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{P}$

Pro takovouto reakci druhého řádu zapíšeme rychlostní rovnici ve tvaru

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = -2kc_\mathrm{A}^2. \tag{2.10}$$



Obr. 2.8: Experimentální hodnoty měření koncentrace chlornanového aniontu v různých časech (body) proložené funkcí (2.11) pro reakci druhého řádu (plná křivka). Data převzata z *Inorg. Chem.* 1999, 38, 6, 1299–1304.

Její řešení s počáteční podmínkou $c_\mathrm{A}(0) = c_\mathrm{A0}$ je poté

$$\int_{c_\mathrm{A0}}^{c_\mathrm{A}(t)} \frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{c_\mathrm{A}^2} = -2k \int_0^t \mathrm{d}t' \quad \Longrightarrow \quad -\left(\frac{1}{c_\mathrm{A}(t)} - \frac{1}{c_\mathrm{A0}}\right) = -2kt,$$

z čehož můžeme vyjádřit hledanou funkci

$$\boxed{c_\mathrm{A}(t) = \frac{c_\mathrm{A0}}{2ktc_\mathrm{A0} + 1}}. \tag{2.11}$$

Poločas reakce získáme dosazením $c_\mathrm{A}(\tau_{1/2}) = \frac{c_\mathrm{A0}}{2}$ do rovnice (2.11), tj.

$$c_\mathrm{A}(\tau_{1/2}) = \frac{c_\mathrm{A0}}{2} \quad \Longrightarrow \quad \frac{c_\mathrm{A0}}{2c_\mathrm{A0}k\tau_{1/2} + 1} = \frac{c_\mathrm{A0}}{2} \quad \Longrightarrow \quad \frac{2kc_\mathrm{A0}k\tau_{1/2} + 1}{c_\mathrm{A0}} = \frac{2}{c_\mathrm{A0}} \quad \Longrightarrow \quad 2c_\mathrm{A0}k\tau_{1/2} + 1 = 2,$$

z čehož pak vyplývá vztah pro poločas reakce

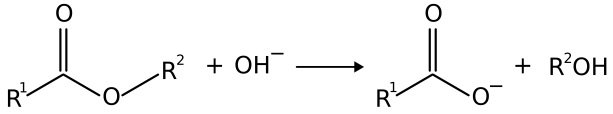
$$\boxed{\tau_{1/2} = \frac{1}{2kc_\mathrm{A0}}}. \tag{2.12}$$

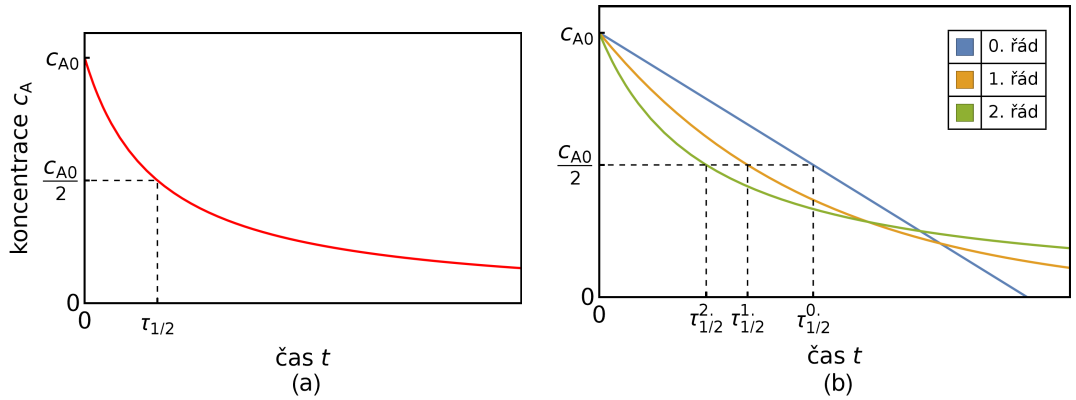
Poločas i průběh koncentrace je zobrazen na obrázku 2.9 (a). Na obrázku 2.9 (b) je porovnání časových průběhů koncentrace výchozí látky pro nultý, první a druhý řád. Je zřejmé, že i když koncentrace výchozí látky klesá v případě reakce druhého řádu zpočátku rychleji než u prvního řádu, trend se po jisté době obrátí. Inu, exponenciála!

Druhou možností reakce druhého řádu je bimolekulární reakce dvou různých látek A a B podle schématu

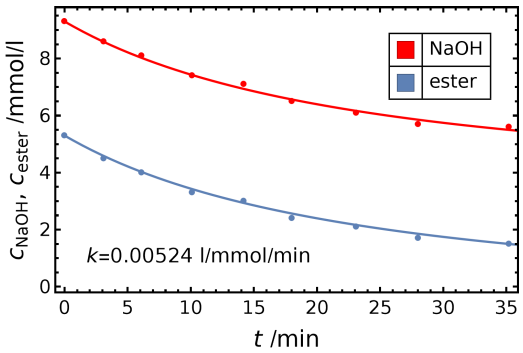
$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \xrightarrow{k} \mathrm{P}.$$

Příkladem takové reakce je hydrolýza esterů podle rovnice





Obr. 2.9: (a) Závislost koncentrace na čase pro kinetiku druhého řádu s reakcí $2\,\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{P}$. Vyznačen je poločas reakce $\tau_{1/2}$. (b) Srovnání časových vývojů koncentrace pro reakce 0., 1. a 2. řádu, kterýmžto odpovídají poločasy $\tau^{0.}_{1/2}$, $\tau^{1.}_{1/2}$ a $\tau^{2.}_{1/2}$. Číselné hodnoty rychlostních konstant jsou pro všechny tři případy stejné.



Obr. 2.10: Experimentální data studentů předmětu Laboratoř fyzikální chemie I/II pro reakci hydrolýzy esteru pomocí hydroxidu sodného. Data (body) byla proložena funkcemi (2.16) a (2.17) (plné křivky). Z této regrese pak byla získána rychlostní konstanta $k = 0{,}00524$ l/mmol/min.

Na obrázku 2.10 jsou data studentů z předmětu Laboratoř fyzikální chemie I/II na VŠCHT, kteří takovou reakci monitorovali. Data jsou proložena příslušnými funkcemi pro reakci druhého řádu, které získaný trend vystihují správně.

Odvození: Reakce druhého řádu typu $\mathrm{A} + \mathrm{B} \longrightarrow \mathrm{P}$

Rychlostní rovnice pro výchozí látky jsou

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = -kc_\mathrm{A}c_\mathrm{B} \tag{2.13}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t} = -kc_\mathrm{A}c_\mathrm{B}. \tag{2.14}$$

Jedná se o soustavu diferenciálních rovnic. Řešení takové soustavy se však můžeme vyhnout! Uvědomíme si, že látky A a B spolu reagují ve stechiometrickém poměru daném rovnicí reakce $\mathrm{A} + \mathrm{B} \longrightarrow \mathrm{P}$, tedy v poměru 1:1. Tedy zreagované množství látky A je stejné jako zreagované množství látky B. Protože zreagované množství libovolné výchozí látky je množství „kolik ubylo“, tedy rozdíl počáteční a současné koncentrace, lze psát

$$\text{zreagované A} = \text{zreagované B} \quad \Longrightarrow \quad c_{\mathrm{A}0} - c_\mathrm{A} = c_{\mathrm{B}0} - c_\mathrm{B} \quad \Longrightarrow \quad c_\mathrm{B} = c_{\mathrm{B}0} - c_{\mathrm{A}0} + c_\mathrm{A}.$$

Když si pro jednodušší manipulaci označíme $c_{\mathrm{B}0} - c_{\mathrm{A}0} \equiv \Delta c_0$ a získaný tvar c_{B} dosadíme do rovnice (2.13), dostaneme

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = -kc_{\mathrm{A}}\left(\Delta c_0 + c_{\mathrm{A}}\right).$$

Tato diferenciální rovnice obsahuje již jen jednu neznámou funkci, a to $c_{\mathrm{A}}(t)$. Rovnici budeme opět řešit separací proměnných, tj.

$$\int_{c_{\mathrm{A}0}}^{c_{\mathrm{A}}(t)} \frac{1}{c_{\mathrm{A}}\left(\Delta c_0 + c_{\mathrm{A}}\right)}\,\mathrm{d}c_{\mathrm{A}} = -k\int_0^t \mathrm{d}t.$$

Integrand na levé straně je potřeba rozdělit na součet dvou zlomků $\frac{\alpha}{c_{\mathrm{A}}}$ a $\frac{\beta}{\Delta c_0 + c_{\mathrm{A}}}$ tak, že najdeme konstanty α a β, aby platilo

$$\frac{1}{c_{\mathrm{A}}\left(\Delta c_0 + c_{\mathrm{A}}\right)} = \frac{\alpha}{c_{\mathrm{A}}} + \frac{\beta}{\Delta c_0 + c_{\mathrm{A}}}$$

$$\implies \quad 1 = \alpha\left(\Delta c_0 + c_{\mathrm{A}}\right) + \beta c_{\mathrm{A}} \quad \implies \quad 1 = \alpha\Delta c_0 + \left(\alpha + \beta\right)c_{\mathrm{A}}.$$

Rovnici $1 = \alpha\Delta c_0 + (\alpha + \beta)\,c_{\mathrm{A}}$ řešíme tak, aby platila pro libovolnou hodnotu c_{A}. Jelikož levá strana na c_{A} nezávisí, nesmí na c_{A} záviset ani pravá strana. Toho docílíme, když koeficient u c_{A}, tedy součet $\alpha + \beta$, bude nulový – tím bude celý člen s c_{A} nulový, a nebude tak na c_{A} záviset. Potom nám zbude rovnice $1 = \alpha\Delta c_0$. Řešíme tedy soustavu algebraických rovnic pro proměnné α a β

$$\begin{aligned} \alpha + \beta &= 0 \\ \alpha\Delta c_0 &= 1 \end{aligned} \quad \implies \quad \alpha = \frac{1}{\Delta c_0}, \quad \beta = \frac{-1}{\Delta c_0}.$$

Získáváme tak rozdělený integrand

$$\frac{1}{c_{\mathrm{A}}\left(\Delta c_0 + c_{\mathrm{A}}\right)} = \frac{1}{c_{\mathrm{A}}\Delta c_0} - \frac{1}{\left(\Delta c_0 + c_{\mathrm{A}}\right)\Delta c_0}.$$

Můžeme tedy zintegrovat naši diferenciální rovnici. Levá strana bude

$$\int_{c_{\mathrm{A}0}}^{c_{\mathrm{A}}(t)} \left(\frac{1}{c_{\mathrm{A}}\Delta c_0} - \frac{1}{\left(\Delta c_0 + c_{\mathrm{A}}\right)\Delta c_0}\right)\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}$$

$$= \frac{1}{\Delta c_0}\int_{c_{\mathrm{A}0}}^{c_{\mathrm{A}}(t)} \frac{1}{c_{\mathrm{A}}}\,\mathrm{d}c_{\mathrm{A}} - \frac{1}{\Delta c_0}\int_{c_{\mathrm{A}0}}^{c_{\mathrm{A}}(t)} \frac{1}{\Delta c_0 + c_{\mathrm{A}}}\,\mathrm{d}c_{\mathrm{A}} = \frac{1}{\Delta c_0}\ln\frac{c_{\mathrm{A}}(t)}{c_{\mathrm{A}0}} - \frac{1}{\Delta c_0}\ln\frac{\Delta c_0 + c_{\mathrm{A}}(t)}{\Delta c_0 + c_{\mathrm{A}0}}$$

$$= \frac{1}{\Delta c_0}\ln\frac{\Delta c_0 + c_{\mathrm{A}0}}{c_{\mathrm{A}0}}\frac{c_{\mathrm{A}}(t)}{\Delta c_0 + c_{\mathrm{A}}(t)}$$

a pravá

$$-k\int_0^t \mathrm{d}t' = -kt.$$

Když do levé strany dosadíme, že $\Delta c_0 + c_{\mathrm{A}0} = c_{\mathrm{B}0} - c_{\mathrm{A}0} + c_{\mathrm{A}0} = c_{\mathrm{B}0}$, lze řešení upravit na tvar

$$\ln\frac{c_{\mathrm{B}0}}{c_{\mathrm{A}0}}\frac{c_{\mathrm{A}}(t)}{\Delta c_0 + c_{\mathrm{A}}(t)} = -kt\Delta c_0. \tag{2.15}$$

Po odlogaritmování pak můžeme vyjádřit kýženou funkci

$$\boxed{c_{\mathrm{A}}(t) = \frac{c_{\mathrm{A}0}\Delta c_0 \mathrm{e}^{-kt\Delta c_0}}{c_{\mathrm{B}0} - c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-kt\Delta c_0}}}. \tag{2.16}$$

Řešení pro funkci $c_\mathrm{B}(t)$ získáme z bilance použité na začátku odvození, totiž dosazením do vztahu $c_\mathrm{B}(t) = \Delta c_0 + c_\mathrm{A}(t)$, čímž dostaneme

$$\boxed{c_\mathrm{B}(t) = \frac{c_{\mathrm{B}0}\Delta c_0}{c_{\mathrm{B}0} - c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-kt\Delta c_0}}}. \tag{2.17}$$

Občas se lze setkat s řešením, v němž jsou přítomny funkce $c_\mathrm{A}(t)$ a $c_\mathrm{B}(t)$ zároveň. Takové řešení lze získat např. zpětným dosazením $c_\mathrm{B} = \Delta c_0 + c_\mathrm{A}$ do rovnice (2.15), tedy

$$\boxed{\ln \frac{c_{\mathrm{B}0}}{c_{\mathrm{A}0}} \frac{c_\mathrm{A}(t)}{c_\mathrm{B}(t)} = -kt\Delta c_0}. \tag{2.18}$$

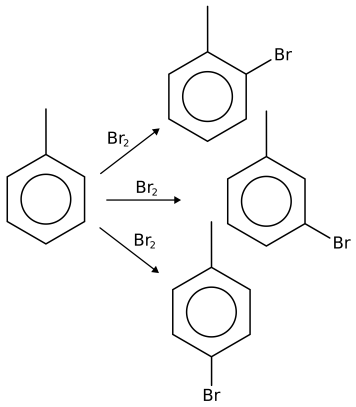
Když se Béčko stane Áčkem

Když budeme mít stejné počáteční množství látky A a B, tedy $c_{\mathrm{A}0} = c_{\mathrm{B}0}$, musí funkce (2.16) přejít ve funkci (2.11). To tak skutečně je, když vyřešíme limitu

$$\begin{aligned}\lim_{c_{\mathrm{B}0}\to c_{\mathrm{A}0}} \frac{c_{\mathrm{A}0}\Delta c_0 \mathrm{e}^{-kt\Delta c_0}}{c_{\mathrm{B}0} - c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-kt\Delta c_0}} &= \lim_{c_{\mathrm{B}0}\to c_{\mathrm{A}0}} \frac{c_{\mathrm{A}0}(c_{\mathrm{B}0} - c_{\mathrm{A}0})\mathrm{e}^{-kt(c_{\mathrm{B}0}-c_{\mathrm{A}0})}}{c_{\mathrm{B}0} - c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-kt(c_{\mathrm{B}0}-c_{\mathrm{A}0})}} \\ &\overset{\text{l'H}}{=} \lim_{c_{\mathrm{B}0}\to c_{\mathrm{A}0}} \frac{c_{\mathrm{A}0}\left(\mathrm{e}^{-kt(c_{\mathrm{B}0}-c_{\mathrm{A}0})} - (c_{\mathrm{B}0} - c_{\mathrm{A}0})kt\mathrm{e}^{-kt(c_{\mathrm{B}0}-c_{\mathrm{A}0})}\right)}{1 + c_{\mathrm{A}0}kt\mathrm{e}^{-kt(c_{\mathrm{B}0}-c_{\mathrm{A}0})}} \\ &= \frac{c_{\mathrm{A}0}}{1 + c_{\mathrm{A}0}kt}.\end{aligned}$$

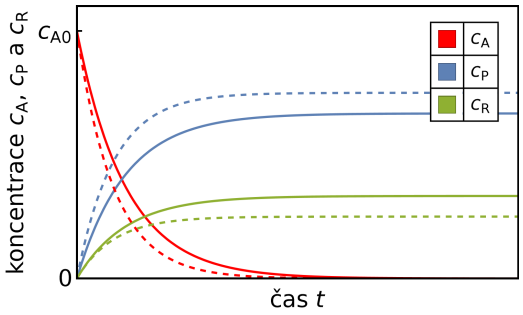
2.4 Bočné reakce

Bočnými reakcemi rozumíme dvě (či více) souběžné reakce ze společných výchozích látek na různé produkty. Příkladem je třeba bromace toluenu



kdy mohou vznikat *ortho*-, *meta*- a *para*-bromované deriváty. My se omezíme na dvě bočné reakce, s reaktantem A přeměnujícím se kinetikou prvního řádu na produkty P a R

$$\begin{aligned}\mathrm{A} &\xrightarrow{k_1} \mathrm{P} \\ \mathrm{A} &\xrightarrow{k_2} \mathrm{R}.\end{aligned}$$



Obr. 2.11: Časová závislost koncentrace výchozí látky A a produktů P a R pro bočné reakce. Pro plné čáry byly hodnoty rychlostních konstant $k_1 = 2\ \mathrm{s}^{-1}$, $k_2 = 1\ \mathrm{s}^{-1}$, pro čárkované čáry to byly hodnoty $k_1 = 3\ \mathrm{s}^{-1}$, $k_2 = 1\ \mathrm{s}^{-1}$.

Závislost koncentrací jednotlivých složek na čase vypadá jako na obrázku 2.11. Mohlo by nás napadnout, že množství produktů reakce získáme v poměru rychlostních konstant konkurenčních reakcí - a měli bychom pravdu. Nyní si to odvodíme.

Odvození: Bočné reakce

Rychlostní rovnice pro zadaný model jsou

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} &= -k_1 c_\mathrm{A} - k_2 c_\mathrm{A},\\ \frac{\mathrm{d}c_\mathrm{P}}{\mathrm{d}t} &= k_1 c_\mathrm{A},\\ \frac{\mathrm{d}c_\mathrm{R}}{\mathrm{d}t} &= k_2 c_\mathrm{A}.\end{aligned}$$

Tuto soustavu lze řešit postupně. Nejprve si upravíme první rovnici

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = -k_1 c_\mathrm{A} - k_2 c_\mathrm{A} = -(k_1 + k_2) c_\mathrm{A}$$

a následně integrujeme separací proměnných jako v případě reakce prvního řádu (srovnej s rovnicemi (2.5) a (2.6))

$$\int_{c_{\mathrm{A}0}}^{c_\mathrm{A}(t)} \frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{c_\mathrm{A}} = -(k_1+k_2)\int_0^t \mathrm{d}t \quad \Longrightarrow \quad \boxed{c_\mathrm{A}(t) = c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-(k_1+k_2)t}}.$$

Tento výsledek můžeme dosadit do druhé rovnice, tu pak zintegrovat a získat výraz pro $c_\mathrm{P}(t)$

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{P}}{\mathrm{d}t} = k_1 c_\mathrm{A} = k_1 c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-(k_1+k_2)t} \quad \Longrightarrow \quad \int_{c_{\mathrm{P}0}}^{c_\mathrm{P}(t)} \mathrm{d}c_\mathrm{P} = k_1 c_{\mathrm{A}0}\int_0^t \mathrm{e}^{-(k_1+k_2)t'}\,\mathrm{d}t'$$

$$\Longrightarrow\ c_\mathrm{P}(t) - c_{\mathrm{P}0} = -\frac{k_1}{k_1+k_2}c_{\mathrm{A}0}\left(\mathrm{e}^{-(k_1+k_2)t} - 1\right) \ \Longrightarrow\ \boxed{c_\mathrm{P}(t) = c_{\mathrm{P}0} + \frac{k_1}{k_1+k_2}c_{\mathrm{A}0}\left(1 - \mathrm{e}^{-(k_1+k_2)t}\right)}.$$

Stejným způsobem potom vyřešíme rovnici pro $c_\mathrm{R}(t)$

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{R}}{\mathrm{d}t} = k_2 c_\mathrm{A} = k_2 c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-(k_1+k_2)t} \quad \Longrightarrow \quad \int_{c_{\mathrm{R}0}}^{c_\mathrm{R}(t)} \mathrm{d}c_\mathrm{R} = k_2 c_{\mathrm{A}0}\int_0^t \mathrm{e}^{-(k_1+k_2)t'}\,\mathrm{d}t'$$

$$\Longrightarrow\ c_\mathrm{R}(t) - c_{\mathrm{R}0} = -\frac{k_2}{k_1+k_2}c_{\mathrm{A}0}\left(\mathrm{e}^{-(k_1+k_2)t} - 1\right) \ \Longrightarrow\ \boxed{c_\mathrm{R}(t) = c_{\mathrm{R}0} + \frac{k_2}{k_1+k_2}c_{\mathrm{A}0}\left(1 - \mathrm{e}^{-(k_1+k_2)t}\right)}.$$

Za předpokladu, že na počátku byly koncentrace produktů nulové (tj. $c_{P0} = c_{R0} = 0$), bude poměr jejich koncentrací vždy roven

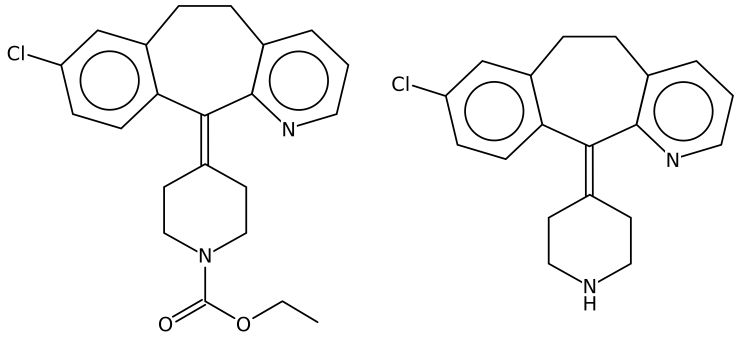
$$\frac{c_P}{c_R} = \frac{\frac{k_1}{k_1+k_2} c_{A0} \left(1 - e^{-(k_1+k_2)t}\right)}{\frac{k_2}{k_1+k_2} c_{A0} \left(1 - e^{-(k_1+k_2)t}\right)} = \frac{k_1}{k_2},$$

$$\boxed{\frac{c_P}{c_R} = \frac{k_1}{k_2}}. \tag{2.19}$$

Tedy poměr koncentrací produktů tak bude roven poměru rychlostních konstant jednotlivých bočných reakcí. To je možné využít pro měření rychlostí. Pokud u jedné z reakcí rychlost známe, pak nám stačí vypočítat výtěžek reakce v kterémkoliv čase a jsme schopni dopočítat neznámou rychlostní konstantu.

2.5 Následné reakce

Následné reakce jsou téměř všudypřítomné - nejen v chemii ale třeba i ve farmakologii. Jedním z příkladů následných reakcí jsou osudy léčiv v metabolismu. Ukažme si to na příkladu antialergika desloratadinu (struktura na obrázku 2.12 (b)). Tento lék se pacientům podává ve formě jeho prekurzoru, jímž je pevný loratadin (obrázek 2.12 (a)).



(a) (b)

Obr. 2.12: (a) Struktura molekuly loratadinu. (b) Struktura molekuly desloratadinu.

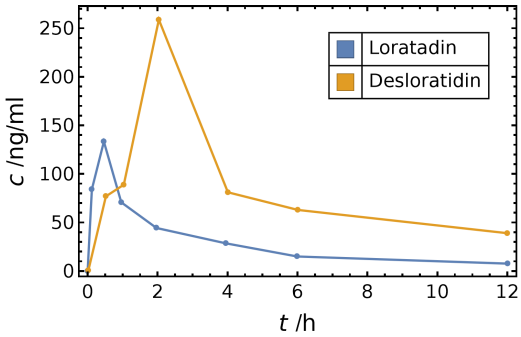
Loratadin se po požití rozpustí a dostane do krve, kde se metabolicky přeměňuje na aktivní látku desloratadin. Ta následně podléhá metabolickému rozkladu či je vylučovaná z těla. Jedná se tedy o sekvenci dějů

$$\text{loratadin (s)} \longrightarrow \text{loratadin (rozp.)} \longrightarrow \text{desloratadin} \longrightarrow \text{produkty/vyloučení}.$$

Závislost koncentrace rozpuštěného loratadinu a desloratadinu na čase od momentu podání laboratorní myši je na obrázku 2.13. Existuje časově omezené rozmezí, kdy je koncentrace desloratadinu dostatečná na to, aby působil. Toto časové okno účinnosti látky je pro farmakology mimořádně zajímavé. Dá se ovlivňovat kupř. rozpustností (lipofilitou/hydrofilitou molekuly, velikostí krystalů apod.) či rychlostí odbourávání (modifikací funkčních skupin apod.).

Následné reakce ze dvou dějů prvního řádu lze reprezentovat základním schématem

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{M} \xrightarrow{k_2} \mathrm{P}$$



Obr. 2.13: Naměřená časová závislost koncentrace loratadinu a desloratadinu v krevní plazmě myši. Data převzata z *ChronoBio. Inter.* 2009, 25, 4, 533–547.

Rychlostní rovnice pro tento případ jsou

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} &= -k_1 c_\mathrm{A},\\ \frac{\mathrm{d}c_\mathrm{M}}{\mathrm{d}t} &= k_1 c_\mathrm{A} - k_2 c_\mathrm{M},\\ \frac{\mathrm{d}c_\mathrm{P}}{\mathrm{d}t} &= k_2 c_\mathrm{M}.\end{aligned}$$

Odvození: Následné reakce

Soustavu rovnic budeme řešit postupně. První rovnice je matematicky shodná s rovnicí reakce prvního řádu (viz rovnice (2.5)), její řešení je (srovnej (2.6))

$$\boxed{c_\mathrm{A}(t) = c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-k_1 t}}.$$

Toto řešení můžeme dosadit to druhé rovnice, čímž získáme

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{M}}{\mathrm{d}t} = k_1 c_\mathrm{A} - k_2 c_\mathrm{M} = k_1 c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-k_1 t} - k_2 c_\mathrm{M}.$$

Vznikla nám nehomogenní rovnice (neboť člen $k_1 c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-k_1 t}$ neobsahuje neznámou funkci c_M). V této situaci můžeme použít třeba **metodou variace konstanty**. Při ní nejprve vyřešíme homogenní rovnici a ve druhém kroku poté samotnou nehomogenní rovnici. Začneme s homogenní rovnicí, tj. rovnicí bez členu $k_1 c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-k_1 t}$. Ta je opět matematicky shodná s rovnicí pro reakci prvního řádu. Její řešení je tedy

$$\text{homogenní rovnice:}\quad \frac{\mathrm{d}c_\mathrm{M}}{\mathrm{d}t} = -k_2 c_\mathrm{M} \quad\Longrightarrow\quad c_\mathrm{M}(t) = \alpha\mathrm{e}^{-k_2 t},$$

kde α je zatím neurčená (integrační) konstanta. Ve druhém kroku budeme předpokládat, že tato konstanta je funkcí času, tj. $\alpha = \alpha(t)$. To je důležité, neboť když nyní funkci $c_\mathrm{M}(t)$ zderivujeme, dostaneme

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{M}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\alpha\mathrm{e}^{-k_2 t}\right) = \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\mathrm{e}^{-k_2 t} + \alpha\frac{\mathrm{d}\mathrm{e}^{-k_2 t}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\mathrm{e}^{-k_2 t} - k_2\alpha\mathrm{e}^{-k_2 t}.$$

Získané vztahy pro c_M a $\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{M}}{\mathrm{d}t}$ teď můžeme dosadit do nehomogenní rovnice

$$\begin{aligned}\text{nehomogenní rovnice:}\quad & \frac{\mathrm{d}c_\mathrm{M}}{\mathrm{d}t} = k_1 c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-k_1 t} - k_2 c_\mathrm{M} \\ \Longrightarrow\ & \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\mathrm{e}^{-k_2 t} - k_2\alpha\mathrm{e}^{-k_2 t} = k_1 c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-k_1 t} - k_2\alpha\mathrm{e}^{-k_2 t} \\ \Longrightarrow\ & \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\mathrm{e}^{-k_2 t} = k_1 c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-k_1 t} \\ \Longrightarrow\ & \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = k_1 c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-(k_1-k_2)t}.\end{aligned}$$

Tím jsme dostali vztah pro α. To teď získáme integrací

$$\alpha = \int k_1 c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-(k_1-k_2)t}\,\mathrm{d}t = k_1 c_{\mathrm{A}0}\int \mathrm{e}^{-(k_1-k_2)t}\,\mathrm{d}t = \frac{k_1}{k_2-k_1}c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-(k_1-k_2)t} + K,$$

kde K je integrační konstanta. Takto odvozený výraz pro α dosadíme do vztahu pro hledanou funkci c_M, tj.

$$c_\mathrm{M}(t) = \alpha\mathrm{e}^{-k_2 t} = \left(\frac{k_1}{k_2-k_1}c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-(k_1-k_2)t} + K\right)\mathrm{e}^{-k_2 t}. \tag{2.20}$$

Zbývá již jen určit hodnotu konstanty K. Tuto nalezneme z počáteční podmínky, že $c_\mathrm{M}(0) = c_{\mathrm{M}0}$, takže

$$c_\mathrm{M}(0) = \frac{k_1}{k_2-k_1}c_{\mathrm{A}0} + K = c_{\mathrm{M}0}$$

$$\Longrightarrow \qquad c_{\mathrm{M}0} = \frac{k_1}{k_2-k_1}c_{\mathrm{A}0} + K \qquad \Longrightarrow \qquad K = c_{\mathrm{M}0} - \frac{k_1}{k_2-k_1}c_{\mathrm{A}0}.$$

Získanou konstantu K pak nakonec můžeme dosadit do vztahu (2.20) a po úpravě dospějeme k výslednému výrazu

$$\boxed{c_\mathrm{M}(t) = \frac{k_1}{k_2-k_1}c_{\mathrm{A}0}\left(\mathrm{e}^{-k_1 t} - \mathrm{e}^{-k_2 t}\right) + c_{\mathrm{M}0}\mathrm{e}^{-k_2 t}}. \tag{2.21}$$

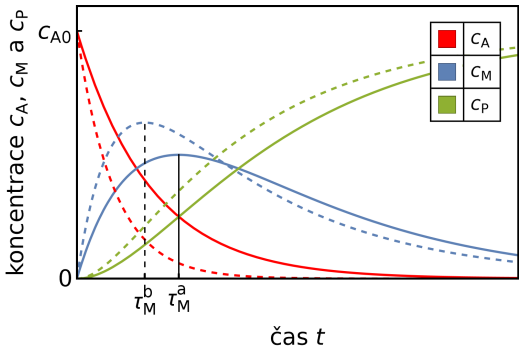
Zbývá dopátrat se předpisu pro třetí funkci, tj. $c_\mathrm{P}(t)$. To lze učinit za pomocí bilance, kdy v našem případě musí platit $c_{\mathrm{A}0} + c_{\mathrm{M}0} + c_{\mathrm{P}0} = c_\mathrm{A} + c_\mathrm{M} + c_\mathrm{P}$, takže pro c_P pak

$$\begin{aligned}c_\mathrm{P} &= c_{\mathrm{A}0} + c_{\mathrm{M}0} + c_{\mathrm{P}0} - c_\mathrm{A} - c_\mathrm{M} \\ &= c_{\mathrm{A}0} + c_{\mathrm{M}0} + c_{\mathrm{P}0} - c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2-k_1}c_{\mathrm{A}0}\left(\mathrm{e}^{-k_1 t} - \mathrm{e}^{-k_2 t}\right) - c_{\mathrm{M}0}\mathrm{e}^{-k_2 t}\end{aligned}$$

což dohromady po úpravě ústí ve výsledný vztah

$$\boxed{c_\mathrm{P}(t) = c_{\mathrm{A}0} + c_{\mathrm{M}0} + c_{\mathrm{P}0} - c_{\mathrm{M}0}\mathrm{e}^{-k_2 t} + c_{\mathrm{A}0}\frac{k_1\mathrm{e}^{-k_2 t} - k_2\mathrm{e}^{-k_1 t}}{k_2-k_1}}. \tag{2.22}$$

Možný průběh koncentrací jednotlivých látek je zobrazen na obrázku 2.14. Vidíme, že jakmile se začne látka A spotřebovávat, dochází k nárůstu množství meziproduktu M. Ten se však též začne spotřebovávat následnou přeměnou na produkt P, a to tím rychleji, čím více ho bude. Zároveň klesá rychlost jeho vzniku, jelikož jeho zdroje – látky A – ubývá. Rychlost přeměny na produkt P tak v jeden okamžik převáží a množství meziproduktu M začne klesat. A po celou dobu přibývá množství



Obr. 2.14: Časová závislost koncentrace výchozí látky A, meziproduktu M a produktu P pro následné reakce. Pro plné čáry byly hodnoty rychlostních konstant $k_1 = 2\ \mathrm{s}^{-1}$, $k_2 = 1\ \mathrm{s}^{-1}$, pro čárkované čáry to byly hodnoty $k_1 = 4\ \mathrm{s}^{-1}$, $k_2 = 1\ \mathrm{s}^{-1}$. Hodnoty $\tau_\mathrm{M}^\mathrm{a}$ a $\tau_\mathrm{M}^\mathrm{b}$ odpovídají po řadě časům s maximálním množstvím meziproduktu M pro prvý a druhý případ.

produktu P. Pro čas τ_M, kdy je množství meziproduktu nejvyšší, platí vztah

$$\tau_\mathrm{M} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}. \tag{2.23}$$

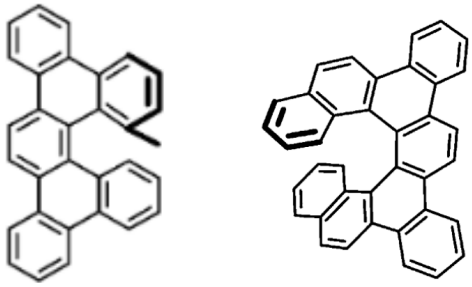
Nalezneme je řešením rovnice

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{M}}{\mathrm{d}t}(\tau_\mathrm{M}) = 0,$$

pro neznámou τ_M a když budeme uvažovat, že na počátku jsme neměli žádný meziprodukt, tedy že $c_{\mathrm{M}0} = 0$.

2.6 Vratná reakce

Příkladem vratné reakce je racemizace opticky aktivní látky. Na obrázku 2.15 jsou struktury dvou helicenů. Tyto heliceny jsou opticky aktivní a v roztoku postupně racemizují.



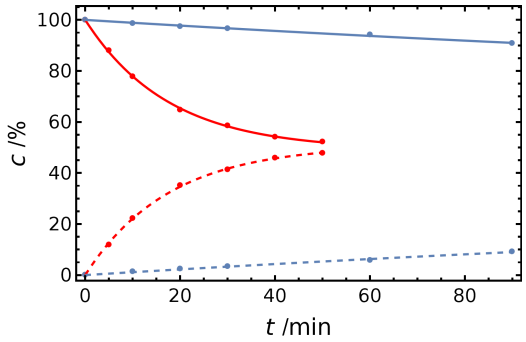
(a) (b)

Obr. 2.15: Struktury helicenů.

Na obrázku 2.16 jsou vidět závislosti koncentrací jednotlivých enantiomerů pro oba heliceny. Zatímco helicen z obrázku 2.15 (a) racemizuje během několika málo desítek minut, helicenu na obrázku 2.15 (b) racemizace trvá podstatně déle. Důvodem je patrně sterická náročnost.

Vratnou reakci můžeme reprezentovat schématem

$$\mathrm{A} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}.$$



Obr. 2.16: Časová závislost koncentrace jednotlivých enantiomerů (plná a čárkovaná čára jsou pro jeden a druhý enantiomer) pro helicen z obrázku 2.15 (a) (červená data) a 2.15 (b) (modrá data). Body jsou experimentální data, která byla proložena příslušnými funkcemi.

K jejímu vyřešení nám pomohou některá pozorování:

- Veškerá vzniklá látka B pochází z látky A. V případě, že na začátku nemáme žádnou látku B, to pak znamená, že $c_\mathrm{B} = c_\mathrm{A0} - c_\mathrm{A}$.

- Po dostatečném čase se ustaví rovnováha: látky A a B budou mít takové koncentrace, kdy budou rychlosti reakcí $\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{B}$ a $\mathrm{B} \longrightarrow \mathrm{A}$ stejné (viz obrázek 2.17). Označme tyto rovnovážné koncentrace c^e_A a c^e_B. Můžeme pak psát

$$v(\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{B}) = v(\mathrm{B} \longrightarrow \mathrm{A})$$
$$k_1 c^\mathrm{e}_\mathrm{A} = k_2 c^\mathrm{e}_\mathrm{B}.$$

  Z předchozího bodu víme, že musí platit $c_\mathrm{B} = c_\mathrm{A0} - c_\mathrm{A}$, což v rovnováze bude $c^\mathrm{e}_\mathrm{B} = c_\mathrm{A0} - c^\mathrm{e}_\mathrm{A}$. Když toto dosadíme, dostaneme

$$\begin{aligned} k_1 c^\mathrm{e}_\mathrm{A} &= k_2 c^\mathrm{e}_\mathrm{B} \\ k_1 c^\mathrm{e}_\mathrm{A} &= k_2 (c_\mathrm{A0} - c^\mathrm{e}_\mathrm{A}), \end{aligned}$$

  z čehož můžeme vyjádřit rovnovážnou koncentraci látky A

$$c^\mathrm{e}_\mathrm{A} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} c_\mathrm{A0}. \tag{2.24}$$

  Ony rovnovážné koncentrace nejsou nic jiného než koncentrace vystupující v rovnovážné konstantě K pro tuto reakci, tj. platí

$$K = \frac{c^\mathrm{e}_\mathrm{B}}{c^\mathrm{e}_\mathrm{A}}.$$

Odvození: Vratná reakce

Můžeme si napsat rychlostní rovnici pro látku A a dosadit do ní, že $c_\mathrm{B} = c_{\mathrm{A}0} - c_\mathrm{A}$, tj.

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} &= -k_1 c_\mathrm{A} + k_2 c_\mathrm{B} \\ &= -k_1 c_\mathrm{A} + k_2(c_{\mathrm{A}0} - c_\mathrm{A}) \\ &= -(k_1 + k_2)c_\mathrm{A} + k_2 c_{\mathrm{A}0} \\ &= -(k_1 + k_2)\Big(c_\mathrm{A} - \underbrace{\frac{k_2}{k_1 + k_2} c_{\mathrm{A}0}}_{=c_\mathrm{A}^\mathrm{e}}\Big) \\ &= -(k_1 + k_2)\left(c_\mathrm{A} - c_\mathrm{A}^\mathrm{e}\right),\end{aligned}$$

kde jsme v předposledním kroku vytkli výraz $k_1 + k_2$ a poté dosadili z rovnice (2.24) rovnovážnou koncentraci c_A^e. Vzniklou diferenciální rovnici můžeme řešit separací proměnných

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = -(k_1 + k_2)\left(c_\mathrm{A} - c_\mathrm{A}^\mathrm{e}\right) \quad \Longrightarrow \quad \int_{c_{\mathrm{A}0}}^{c_\mathrm{A}(t)} \frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{(c_\mathrm{A} - c_\mathrm{A}^\mathrm{e})} = -(k_1 + k_2)\int_0^t \mathrm{d}t'$$

$$\Longrightarrow \quad \ln\frac{c_\mathrm{A}(t) - c_\mathrm{A}^\mathrm{e}}{c_{\mathrm{A}0} - c_\mathrm{A}^\mathrm{e}} = -(k_1 + k_2)t$$

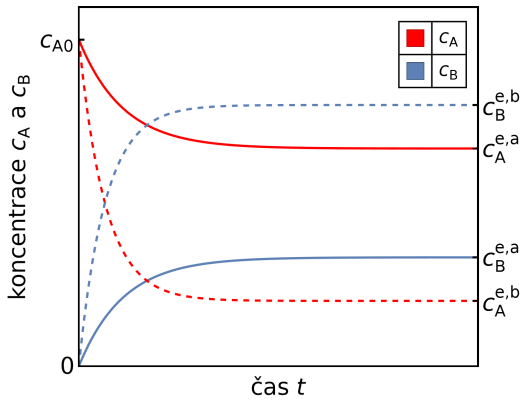
z čehož po odlogaritmování získáme výraz pro koncentraci látky A

$$\boxed{c_\mathrm{A}(t) = c_\mathrm{A}^\mathrm{e} + (c_{\mathrm{A}0} - c_\mathrm{A}^\mathrm{e})\mathrm{e}^{-(k_1+k_2)t}}. \tag{2.25}$$

Vztah pro koncentraci látky B odvodíme dosazením do bilančního vztahu $c_\mathrm{B} = c_{\mathrm{A}0} - c_\mathrm{A}$, tj.

$$\begin{aligned}c_\mathrm{B} &= c_{\mathrm{A}0} - c_\mathrm{A} \\ &= c_{\mathrm{A}0} - c_\mathrm{A}^\mathrm{e} - (c_{\mathrm{A}0} - c_\mathrm{A}^\mathrm{e})\mathrm{e}^{-(k_1+k_2)t}\end{aligned}$$

$$\boxed{c_\mathrm{B}(t) = (c_{\mathrm{A}0} - c_\mathrm{A}^\mathrm{e})\left(1 - \mathrm{e}^{-(k_1+k_2)t}\right)}. \tag{2.26}$$



Obr. 2.17: Časová závislost koncentrace látek A a B při vratné reakci. Pro plné čáry byly hodnoty rychlostních konstant $k_1 = 1\ \mathrm{s}^{-1}$, $k_2 = 2\ \mathrm{s}^{-1}$, pro čárkované čáry to byly hodnoty $k_1 = 4\ \mathrm{s}^{-1}$, $k_2 = 1\ \mathrm{s}^{-1}$. Hodnoty $c_\mathrm{A}^{\mathrm{e,a}}$ a $c_\mathrm{B}^{\mathrm{e,a}}$ odpovídají rovnovážným koncentracím látek A a B v prvním případě, hodnoty $c_\mathrm{A}^{\mathrm{e,b}}$ a $c_\mathrm{B}^{\mathrm{e,b}}$ pak ve druhém případě.

Příklad 2.3

Zadání: K určování stáří historických nálezů můžeme využít racemizaci aminokyselin. Zatímco v živém lidském organismu se vyskytují prakticky pouze aminokyseliny v L-formě, po smrti dochází k jejich racemizaci (v rovnovážném stavu pak převažují stabilnější D-formy). Podle poměru koncentrací obou forem tak můžeme určit např. kostí či fosílií starých až 30–40 tisíc let (což by se nám například pomocí známější radiokarbonové metody nepodařilo, neboť poločas rozpadu isotopu ^{14}C je 5730 let). Kromě stáří daného vzorku můžeme také určit jeho termální historii, neboť rychlostní konstanty racemizace jsou výrazně teplotně závislé. Takto se například podařilo pomocí chemické kinetiky dokázat, že tělo římského císaře bylo po jeho smrti zbaveno měkkých tkáním povařením.
Uvažujme racemizaci isoleucinu, kterou můžeme popsat jednoduchým schématem

$$\mathrm{L-Ile} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{D-Ile}$$

Vzorek isoleucinu o koncentraci 1 mol dm^{-3} jsme povařili při 374 K po dobu 1943 hodin. Rychlostní konstanta přímé reakce k_1 má při této teplotě hodnotu $9{,}02 \cdot 10^{-5}$ h^{-1}, rovnovážná konstanta epimerizace při téže teplotě je $K = 1{,}38$. Jaký bychom po uvedené době vaření naměřili ve vzniklé směsi enantiomerní přebytek?
Řešení:
Označme koncentrace obou enantiomerů $c_\mathrm{L}, c_\mathrm{D}$. Na počátku je v systému přítomen pouze enantiomer L, tj.

$$c_{\mathrm{L}0} = 1 \text{ mol dm}^{-3}, c_{\mathrm{D}0} = 0 \text{ mol dm}^{-3}$$

Časový vývoj koncentrací obou enantiomerů je nyní popsán vztahy

$$c_\mathrm{L}(t) = c_\mathrm{L}^\mathrm{e} + (c_{\mathrm{L}0} - c_\mathrm{L}^\mathrm{e})\mathrm{e}^{-(k_1+k_2)t}$$
$$c_\mathrm{D}(t) = (c_{\mathrm{L}0} - c_\mathrm{L}^\mathrm{e})\left(1 - \mathrm{e}^{-(k_1+k_2)t}\right)$$

Rovnovážnou koncentraci enantiomeru c_L^e vypočteme ze znalosti rovnovážné konstanty při uvedené teplotě

$$K = \frac{c_\mathrm{D}^\mathrm{e}}{c_\mathrm{L}^\mathrm{e}}$$

Spojením s látkovou bilancí

$$c_{\mathrm{L}0} = c_\mathrm{D}^\mathrm{e} + c_\mathrm{L}^\mathrm{e}$$

Získáme

$$K = \frac{c_\mathrm{D}^\mathrm{e}}{c_\mathrm{L}^\mathrm{e}}$$
$$K = \frac{c_{\mathrm{L}0} - c_\mathrm{L}^\mathrm{e}}{c_\mathrm{L}^\mathrm{e}} = \frac{c_{\mathrm{L}0}}{c_\mathrm{L}^\mathrm{e}} - 1$$
$$c_\mathrm{L}^\mathrm{e} = \frac{c_{\mathrm{L}0}}{K+1}$$

tj. po dosazení

$$c_\mathrm{L}^\mathrm{e} = \frac{1 \text{ mol dm}^{-3}}{1{,}38+1} = 0{,}4202 \text{ mol dm}^{-3}$$

Potřebujeme dále určit rychlostní konstantu k_2. Protože v rovnovážném stavu se rychlosti přímé a zpětné reakce vyrovnají, platí

$$k_1 c_\mathrm{L}^\mathrm{e} = k_2 c_\mathrm{D}^\mathrm{e}$$

odkud získáme vztah

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{\mathrm{D}}^{\mathrm{e}}}{c_{\mathrm{L}}^{\mathrm{e}}} = K$$

Pro rychlostní konstantu k_2 tak získáváme

$$k_2 = \frac{k_1}{K} = \frac{9{,}02 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{h}^{-1}}{1{,}38} = 6{,}54 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{h}^{-1}$$

V čase $t = 1943$ h jsou tedy koncentrace obou enantiomerů

$$\begin{aligned} c_{\mathrm{L}} &= 0{,}4202\ \mathrm{mol\ dm^{-3}} + (1 - 0{,}4202)\ \mathrm{mol\ dm^{-3}} \cdot \mathrm{e}^{-(9{,}02+6{,}54)\cdot 10^{-5}\ \mathrm{h}^{-1}\cdot 1943\ \mathrm{h}} = \\ &= 0{,}8487\ \mathrm{mol\ dm^{-3}} \\ c_{\mathrm{D}} &= (1 - 0{,}4202)\ \mathrm{mol\ dm^{-3}} \cdot (1 - \mathrm{e}^{-(9{,}02+6{,}54)\cdot 10^{-5}\ \mathrm{h}^{-1}\cdot 1943\ \mathrm{h}}) = \\ &= 0{,}1513\ \mathrm{mol\ dm^{-3}} \end{aligned}$$

Enantiomerní přebytek (EE) v daném čase nyní vyjádříme jako

$$\mathrm{EE} = \frac{c_{\mathrm{L}} - c_{\mathrm{D}}}{c_{\mathrm{L}} + c_{\mathrm{D}}} = \frac{(0{,}8487 - 0{,}1513)\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}}{(0{,}8487 + 0{,}1513)\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}} = 69{,}7\ \%$$

Shrnutí

Cílem této kapitoly je mentální stav, kdy si na následující otázky odpovíme kladně:

- *Zapíšu rychlostní rovnici, popř. rovnice pro zadané reakční schéma?*
- *Vyřeším rychlostní rovnice pro reakce nultého až druhého řádu a bočné, vratné a následné reakce?*
- *Poznám podle experimentálních dat (kupř. s pomocí fitovacího nástroje), o jakou z těchto reakcí v případě experimentu jde?*
- *Uvedu pro každý z těchto typů dějů podmínky, za kterých může nastat, a vhodný příklad?*

3 Komplexní reakční schémata

Komplexní reakce můžeme vágně vnímat jako reakce se složitějším mechanismem než ty probírané v minulé kapitole. Budeme zde tedy usilovat o modelování koncentrační závislosti pro mechanismy složitější než vratné, bočné a následné reakce. Příkladem komplexního reakčního schématu může být například spalování či radikálové reakce, při nichž dochází k celé řadě elementárních kroků. Někdy můžeme vzniklou soustavu diferenciálních rovnic řešit přesně, jindy to možné není a nezbývá nám než něco přesnosti obětovat na oltář dosažitelnosti a také chemického nadhledu.

Představme si, že chceme najít časovou závislost koncentrací reaktantů, produktů a meziproduktů pro hydrolýzu alkylchloridů probíhající mechanismem typu S_N1. Ten je poměrně jednoduchý

$$\begin{aligned} \mathrm{RCl} &\xrightarrow{k_1} \mathrm{R^+ + Cl^-} \\ \mathrm{R^+ + Cl^-} &\xrightarrow{k_{-1}} \mathrm{RCl} \\ \mathrm{R^+ + OH^-} &\xrightarrow{k_2} \mathrm{ROH} \end{aligned}$$

S využitím van't Hoffovy podmínky si napíšeme rovnice pro rychlost vzniku reaktantů a produktů

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{RCl}}}{\mathrm{d}t} = -k_1 c_{\mathrm{RCl}} + k_{-1} c_{\mathrm{Cl^-}} c_{\mathrm{R^+}}, \tag{3.1}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{R^+}}}{\mathrm{d}t} = k_1 c_{\mathrm{RCl}} - k_{-1} c_{\mathrm{Cl^-}} c_{\mathrm{R^+}} - k_2 c_{\mathrm{OH^-}} c_{\mathrm{R^+}}, \tag{3.2}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{ROH}}}{\mathrm{d}t} = k_2 c_{\mathrm{OH^-}} c_{\mathrm{R^+}}, \tag{3.3}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{OH^-}}}{\mathrm{d}t} = -k_2 c_{\mathrm{OH^-}} c_{\mathrm{R^+}}, \tag{3.4}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{Cl^-}}}{\mathrm{d}t} = k_1 c_{\mathrm{RCl}} - k_{-1} c_{\mathrm{Cl^-}} c_{\mathrm{R^+}}. \tag{3.5}$$

I pro takovýto docela jednoduchý mechanismus máme co do činění se soustavou pěti diferenciálních rovnic pro pět neznámých funkcí. Jde navíc o soustavu nelineární – a takovou již nejsme schopni vyřešit analyticky. Můžeme se pak uchýlit k **numerickému** a nebo k řešení založenému na vhodných aproximacích, tedy k řešení **přibližnému**. **Analytické** řešení je typicky možné jenom pro případy, kde všechny elementární kroky v mechanismu představují reakce nultého nebo prvního řádu.

I S_N1 mechanismus můžeme za určitých okolností vést k analyticky řešitelnému problému, uděláme to pomocí „chemické linearizace" problému, neboli s využitím metody pseudořádů, o které bude řeč později v této kapitole. Pokud $c_{\mathrm{Cl^-}} \gg c_{\mathrm{ROH}}$ a $c_{\mathrm{OH^-}} \gg c_{\mathrm{ROH}}$, můžeme považovat koncentrace $\mathrm{OH^-}$ a $\mathrm{Cl^-}$ za konstantní

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{RCl}}}{\mathrm{d}t} = -k_1 c_{\mathrm{RCl}} + k'_{-1} c_{\mathrm{R^+}}, \tag{3.6}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{R^+}}}{\mathrm{d}t} = k_1 c_{\mathrm{RCl}} - k'_{-1} c_{\mathrm{R^+}} - k'_2 c_{\mathrm{R^+}}, \tag{3.7}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{ROH}}}{\mathrm{d}t} = k'_2 c_{\mathrm{R^+}}, \tag{3.8}$$

kde jsme si jako k'_{-1} označili součin $k_{-1}c_{\mathrm{Cl^-}}$ a jako k'_2 označili součin $k_2 c_{\mathrm{OH^-}}$. Tato soustava diferenciálních rovnic je pořád složitější než cokoliv, s čím jsme se setkali doposud. Ale je řešitelná. Přídavkem hydroxidu a chloridů jsme tak z neřešitelného problému učinili problém relativně jednoduchý!

Řešením podobných úloh se budeme zabývat v první části této kapitoly. V těchto skriptech budeme využívat téměř pořád přibližné metody, jelikož s nimi jsme schopni dosáhnout praktických výsledků v rozumném čase i s tužkou a papírem, zatímco analytické výpočty jsou často náročné a zdlouhavé a pro numerické metody se neobejdeme bez počítače. V praxi si ale s přibližnými metodami ne vždy vystačíme.

3.1 Analytické metody

Budeme mít na mysli následující reakční mechanismus odpovídající $\mathrm{S_N1}$ reakci za nadbytku chloridových a hydroxidových iontů. Schéma

$$\mathrm{A} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C} \tag{3.9}$$

vede k rychlostním rovnicím ve tvaru

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = -k_1 c_{\mathrm{A}} + k_{-1} c_{\mathrm{B}}, \tag{3.10}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}}{\mathrm{d}t} = k_1 c_{\mathrm{A}} - k_{-1} c_{\mathrm{B}} - k_2 c_{\mathrm{B}}, \tag{3.11}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{C}}}{\mathrm{d}t} = k_2 c_{\mathrm{B}}. \tag{3.12}$$

Pro řešení této soustavy diferenciálních rovnic si již nevystačíme s technikami ze základního kurzu matematiky, jako je metoda variace konstant. Řada čtenářů by byla schopna nechat si úlohy vyřešit vhodným matematickým software, jako je *Mathematica* či *Maple*. Takovéto pragmatické řešení nijak neodsuzujeme, přesto se ale podíváme, jak bychom si tyto rovnice mohli vyřešit sami (a jak nakonec funguje příslušný matematický software).

Na samotném začátku je nutné zmínit, že pro obecné reakční schéma nemáme zaručeno, že odpovídající analytické řešení dokážeme nalézt, a to ani s pomocí matematického software. Dokonce nemáme ani zaručeno, že analytické řešení daného problému existuje! To je trochu znepokojující, když se pouštíme do úkolu, který vůbec nemusí být splnitelný. Naštěstí, pro jakoukoliv soustavu reakcí nultého a prvního řádu řešení zaručeno máme, a právě na takovéto soustavy se zde zaměříme a představíme si dvě metody jejich řešení.

3.1.1 Metoda Laplaceovy transformace

Pojem Laplaceova transformace zní na první pohled pro chemika nepřátelsky a výhružně – zkuste se ale do této kapitolky začíst, bude to nakonec docela jednoduché. Jde o elegantní přístup, jak složitý problém převést na problém jednoduchý. Laplaceova transformace patří mezi tzv. **integrální transformace**. Obecně můžeme integrální transformaci funkce $f(t)$ zapsat ve tvaru

$$F(p) = \int_a^b f(t)\mathcal{K}(t,p)\,\mathrm{d}t, \tag{3.13}$$

kde $\mathcal{K}(t,p)$ se nazývá jádrem integrální transformace a je funkcí původní proměnné t a parametru p. Transformovaná funkce $F(p)$ je pak již funkcí pouze parametru p a nikoliv už proměnné t. Právě jádro $\mathcal{K}(t,p)$ a integrační meze a, b nám definují konkrétní integrální transformaci. Mezi integrální transformace patří například pro chemiky běžnější (a přitom složitější) Fourierova transformace s jádrem $\mathcal{K}(t,p) = \mathrm{e}^{-ipt}$ [1] či právě Laplaceova transformace s jádrem $\mathcal{K}(t,p) = \mathrm{e}^{-pt}$.

Pomocí Laplaceovy transformace dokážeme převést problém řešení soustavy diferenciálních rovnic na řešení soustavy algebraických rovnic prvního řádu. Toho s výhodou využijeme při řešení komplexních reakčních schémat. Zapišme si tedy Laplaceovu transformaci.

$$F(p) = \mathcal{L}[f(t)] = \int_0^\infty f(t)\mathrm{e}^{-pt}\,\mathrm{d}t. \tag{3.14}$$

Vidíme, že integrační meze a a b Laplaceovy transformace jsou 0 a ∞. Ilustrujme si nyní použití Laplaceovy transformace na jednoduchém příkladu.

Příklad 3.1

Zadání: Najděte Laplaceovu transformaci funkce $f(t) = c_0\mathrm{e}^{-kt}$.
Řešení:

$$\begin{aligned} F(p) &= \int_0^\infty c_0\mathrm{e}^{-kt}\mathrm{e}^{-pt}\,\mathrm{d}t = c_0\int_0^\infty \mathrm{e}^{-(k+p)t}\,\mathrm{d}t = \\ &= \left[-c_0\frac{\mathrm{e}^{-(k+p)t}}{k+p}\right]_0^\infty = \frac{c_0}{k+p}. \end{aligned} \tag{3.15}$$

Výsledná Laplaceova transformace funkce $f(t)$ má tedy tvar

$$F(p) = \frac{c_0}{k+p}. \tag{3.16}$$

Nyní dokážeme získat Laplaceovskou transformaci zadané funkce – stačí umět integrovat. Proces získání původní funkce z jejího Laplaceovského obrazu se nazývá inverzní Laplaceova transformace. Zapíšeme to následujícím způsobem

$$\mathcal{L}^{-1}[F(p)] = f(t). \tag{3.17}$$

[1] V případě, že t interpretujeme jako čas, pak se většinou jádro Fourierovy transformace zapisuje ve tvaru $\mathrm{e}^{-i\omega t}$, přičemž ω má význam frekvence.

Pro hledání inverzní Laplaceovy transformace můžeme využít řadu pěkných matematických teorémů, ale není třeba se tím obtěžovat. Úplně nám postačí využít předpočítaných tabulek, kde jsou uvedeny funkce a jejich Laplaceovy transformace. Budeme pak tuto tabulku číst pouze obráceným způsobem, jak je koneckonců pro některé jazyky dočista přirozené. Několik užitečných funkcí najdete v Tab. 3.1 na konci této kapitoly. Inverzní Laplaceovu transformaci opět ilustrujeme na jednoduchém příkladu.

Příklad 3.2

Zadání: Najděte inverzní Laplaceovu transformaci funkce $F(p) = \frac{c_0}{k+p}$.

Řešení: S přihlédnutím k předchozímu příkladu nebo nahlédnutím do Tab. 3.1 (transformace č. 2) dokážeme snadno najít inverzní Laplaceovu transformaci bez počítání.

$$\mathcal{L}^{-1}[F(p)] = c_0 \mathrm{e}^{-kt}. \tag{3.18}$$

Zatím dokážeme Laplaceovu transformaci spočítat, ale ještě nám k ničemu nebyla. Má však některé pozoruhodné vlastnosti, které si teď uvedeme:

1. Laplaceova transformace je lineární, tedy Laplaceova transformace lineární kombinace funkcí je lineární kombinací Laplaceových transformací jednotlivých funkcí.

$$\mathcal{L}[c_1 f_1(t) + c_2 f_2(t)] = c_1 \mathcal{L}[f_1(t)] + c_2 \mathcal{L}[f_2(t)]. \tag{3.19}$$

   Odvození této vlastnosti je přímočaré a vychází z linearity integrálu.

2. Jednou z nejvýznamnějších vlastností Laplaceovy transformace zejména v chemické kinetice je vztah pro Laplaceovu transformaci derivace funkce:

$$\mathcal{L}[f'(t)] = p\mathcal{L}[f(t)] - f(0). \tag{3.20}$$

   Pro transformovanou funkci se operace derivace mění na pouhé násobení číslem p! To je báječné zjednodušení problému – uvidíme, že díky tomu se soustava diferenciálních rovnic stane soustavou rovnic algebraických. Čtenář bude jistě zvědavý na odvození tak důležité vlastnosti. Zde je:

$$\begin{aligned}\mathcal{L}[f'(t)] &= \int_0^\infty f'(t)\mathrm{e}^{-pt}\mathrm{d}t = \begin{bmatrix} u' = f'(t) & u = f(t) \\ v = \mathrm{e}^{-pt} & v' = -p\mathrm{e}^{-pt} \end{bmatrix} = \\ &= [f(t)e^{-pt}]_0^\infty + p\int_0^\infty f(t)\mathrm{e}^{-pt}\mathrm{d}t = \\ &= p\mathcal{L}[f(t)] - f(0).\end{aligned} \tag{3.21}$$

   Snadno pak můžeme odvodit i vztah pro derivace vyšších řádů.

3. Spíše pro úplnost si uvedeme i třetí vlastnost, která již v chemické kinetice uplatnění nenachází (a jejíž důkaz necháváme na čtenáři).

$$\mathcal{L}\left[\int_0^t f(t')\mathrm{d}t'\right] = \frac{\mathcal{L}[f(t)]}{p}. \tag{3.22}$$

První dvě vlastnosti nám zajišťují, že aplikací Laplaceovy transformace na soustavu diferenciálních rovnic prvního řádu (tedy odpovídajících soustavě reakcí prvního a nultého řádu) dostaneme soustavu lineárních algebraických rovnic, kterou jsme vždy schopni řešit.

Pojďme se teď podívat na reakci prvního řádu a vyřešit ji metodou Laplaceovy transformace – jistě to dokážeme i jednodušeji, ale aspoň uvidíme, zda náš přístup funguje. Vše potřebné k řešení jsme si již připravili v předchozích příkladech. Řešme tedy diferenciální rovnici

$$-\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = kc_\mathrm{A} \tag{3.23}$$

s počáteční podmínkou je $c_\mathrm{A}(0) = c_{\mathrm{A}0}$. Aplikujme Laplaceovu transformaci na obě strany rovnice (využijeme vlastností 1 a 2)

$$\mathcal{L}\left[-\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t}\right] = \mathcal{L}[kc_\mathrm{A}], \tag{3.24}$$

$$c_{\mathrm{A}0} - p\mathcal{L}[c_\mathrm{A}] = k\mathcal{L}[c_\mathrm{A}], \tag{3.25}$$

$$\mathcal{L}[c_\mathrm{A}] = \frac{c_{\mathrm{A}0}}{k+p}. \tag{3.26}$$

Získali jsme vztah pro Laplaceovu transformaci koncentrace $\mathcal{L}[c_\mathrm{A}]$, který snadno převedeme na funkci c_A pomocí inverzní Laplaceovy transformace. K tomu můžeme s výhodou využít výsledku z předchozího příkladu nebo Tab. 3.1.

$$c_\mathrm{A} = c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-kt}. \tag{3.27}$$

Vidíme, že složitým způsobem jsme vyřešili jednoduchý problém. Užitečnost Laplaceovy transformace spočívá v tom, že se tento postup dá snadno zobecnit i na složitější kinetické mechanismy. Uvažujme komplikovanější případ vratné reakce, kde pořád známe správné řešení získané jinou cestou

$$\mathrm{A} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}$$

s počátečními podmínkami $c_\mathrm{A}(0) = c_{\mathrm{A}0}$ a $c_\mathrm{B}(0) = c_{\mathrm{B}0}$. Zapišme soustavu rovnic odpovídajících kinetickému schématu

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = -k_1c_\mathrm{A} + k_{-1}c_\mathrm{B}, \tag{3.28}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t} = k_1c_\mathrm{A} - k_{-1}c_\mathrm{B} \tag{3.29}$$

a aplikujme na obě strany Laplaceovu transformaci. Opět využijeme vlastností 1 a 2.

$$p\mathcal{L}[c_\mathrm{A}] - c_{\mathrm{A}0} = -k_1\mathcal{L}[c_\mathrm{A}] + k_{-1}\mathcal{L}[c_\mathrm{B}], \tag{3.30}$$

$$p\mathcal{L}[c_\mathrm{B}] - c_{\mathrm{B}0} = k_1\mathcal{L}[c_\mathrm{A}] - k_{-1}\mathcal{L}[c_\mathrm{B}]. \tag{3.31}$$

Jako výsledek jsme získali lineární soustavu dvou rovnic s neznámými $\mathcal{L}[c_\mathrm{A}]$ a $\mathcal{L}[c_\mathrm{B}]$. Uvažujme teď pro zjednodušení, že $c_{\mathrm{B}0} = 0$, a řešme dále. Z první rovnice můžeme vyjádřit $\mathcal{L}[c_\mathrm{A}]$ jako

$$\mathcal{L}[c_\mathrm{A}] = \frac{k_{-1}\mathcal{L}[c_\mathrm{B}] + c_{\mathrm{A}0}}{p + k_1} \tag{3.32}$$

a z druhé rovnice můžeme vyjádřit $\mathcal{L}[c_\mathrm{B}]$ jako

$$\mathcal{L}[c_\mathrm{B}] = \frac{k_1\mathcal{L}[c_\mathrm{A}]}{p + k_{-1}}. \tag{3.33}$$

Dosazením vztahu 3.33 do vztahu 3.32 dostaneme

$$\mathcal{L}[c_\mathrm{A}] = \frac{(p + k_{-1})c_{\mathrm{A}0}}{p(p + k_1 + k_{-1})} = \frac{c_{\mathrm{A}0}}{p + k_1 + k_{-1}} + \frac{k_{-1}c_{\mathrm{A}0}}{p(p + k_1 + k_{-1})}. \tag{3.34}$$

Na jednotlivé členy součtu teď můžeme aplikovat inverzní Laplaceovu transformaci (pravidlo o linearitě platí i pro inverzní Laplaceovu transformaci), viz Tab. 3.1.

$$\mathcal{L}^{-1}\left[\frac{c_{\mathrm{A}0}}{p + k_1 + k_{-1}}\right] = c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-(k_1+k_{-1})t}, \tag{3.35}$$

$$\mathcal{L}^{-1}\left[\frac{k_{-1}c_{\mathrm{A}0}}{p(p + k_1 + k_{-1})}\right] = \frac{c_{\mathrm{A}0}k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}(1 - \mathrm{e}^{-(k_1+k_{-1})t}). \tag{3.36}$$

Výsledné řešení pak má tvar

$$c_\mathrm{A} = c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-(k_1+k_{-1})t} + \frac{c_{\mathrm{A}0}k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}(1 - \mathrm{e}^{-(k_1+k_{-1})t}). \tag{3.37}$$

Při řešení koncentrace c_B bychom postupovali analogicky. Všimněme si, že se nám s pomocí Laplaceovy transformace podařilo vyřešit soustavu diferenciálních rovnic, aniž bychom se potýkali s derivacemi či integrály. K získání výsledku nám stačila pouze znalost vlastností Laplaceovy transformace a znalost řešení soustavy lineárních algebraických rovnic. Tento postup můžeme použít na libovolně velká reakční schémata sestávající z reakcí nultého a prvního řádu.

Stejným přístupem, ale se značně komplikovanější algebrou a výrazně delším časem stráveným převáděním získaných zlomků do tvaru, který pak můžeme nalézt v tabulkách Laplaceovy transformace, bychom získali i řešení reakčního schématu 3.9 ze začátku kapitoly. Pro zvídavé čtenáře, kteří mají volné odpoledne a chtěli by si vyzkoušet metodu Laplaceovy transformace na tomto příkladě, zde uvádíme jeho řešení. Za předpokladu počátečních podmínek $c_\mathrm{A}(0) = c_{\mathrm{A}0}$, $c_\mathrm{B}(0) = 0$ a $c_\mathrm{C}(0) = 0$ můžeme odvodit

$$c_\mathrm{A}(t) = \frac{c_{\mathrm{A}0}}{2\kappa_2}\mathrm{e}^{-\frac{\kappa_2+\kappa_3}{2}t}\left[(k_1 - k_{-1} - k_2)\left(1 - \mathrm{e}^{\kappa_2 t}\right) + \kappa_2\left(1 + \mathrm{e}^{\kappa_2 t}\right)\right], \tag{3.38}$$

$$c_\mathrm{B}(t) = \frac{c_{\mathrm{A}0}k_1}{\kappa_1}\mathrm{e}^{-\frac{\kappa_1+\kappa_3}{2}t}\left(\mathrm{e}^{\kappa_1 t} - 1\right), \tag{3.39}$$

$$c_\mathrm{C}(t) = -\frac{c_{\mathrm{A}0}}{2\kappa_2}\mathrm{e}^{-\frac{\kappa_2+\kappa_3}{2}t}\left[\kappa_2\left(1 + \mathrm{e}^{\kappa_2 t} - 2\mathrm{e}^{\frac{\kappa_2+\kappa_3}{2}t}\right) + \kappa_3\left(\mathrm{e}^{\kappa_2 t} - 1\right)\right], \tag{3.40}$$

kde jsme definovali následující konstanty

$$\kappa_1 = \sqrt{-4k_1k_2 + (k_1 + k_{-1} + k_2)^2}, \tag{3.41}$$

$$\kappa_2 = \sqrt{k_1^2 - 2k_1(k_2 - k_{-1}) + (k_2 + k_{-1})^2}, \tag{3.42}$$

$$\kappa_3 = k_1 + k_{-1} + k_2. \tag{3.43}$$

Na první pohled je vidět, že výsledné vztahy pro koncentrace nejsou jednoduché a řešení značně zdlouhavé. V praxi bychom se tedy snažili hledat řešení této soustavy pomocí matematických softwarů jako *Mathematica* či *Maple*.

3.1.2 Maticová metoda

Jiný přístup k přesnému řešení mechanismů s reakcemi prvního a druhého řádu je založen na metodách lineární algebry. Jinou cestou se tak od diferenciálních rovnic dostaneme zase k soustavě rovnic algebraických. Postup si ilustrujme na nám již známé vratné reakci mezi látkami A a B

$$\mathrm{A} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}$$

a opět zapišme výrazy pro časovou změnu koncentrací obou látek. Dostaneme pak takovouto soustavu diferenciálních rovnic

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = -k_1 c_\mathrm{A} + k_{-1} c_\mathrm{B}, \tag{3.44}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t} = k_1 c_\mathrm{A} - k_{-1} c_\mathrm{B}, \tag{3.45}$$

kterou také můžeme přepsat pomocí matice a vektorů do následujícího tvaru

$$\begin{pmatrix} \frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} \\ \frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t} \end{pmatrix} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \begin{pmatrix} c_\mathrm{A} \\ c_\mathrm{B} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_1 & k_{-1} \\ k_1 & -k_{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_\mathrm{A} \\ c_\mathrm{B} \end{pmatrix}, \tag{3.46}$$

nebo do zkrácené formy

$$\frac{\mathrm{d}\vec{c}}{\mathrm{d}t} = \mathbf{K}\vec{c}. \tag{3.47}$$

Tučně vysázená písmena zde označují matici rozměru 2×2, písmena s šipkou pak vektory. Řešení takovéto rovnice zkusíme hledat ve tvaru

$$\vec{c} = \vec{v}\mathrm{e}^{\lambda t}, \tag{3.48}$$

kde dosazením do rovnice 3.47 dostaneme

$$\frac{\mathrm{d}\vec{c}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\vec{v}\mathrm{e}^{\lambda t}) = \lambda\vec{v}\mathrm{e}^{\lambda t} = \mathbf{K}\vec{c} = \mathbf{K}\vec{v}\mathrm{e}^{\lambda t} \tag{3.49}$$

a zkrácením exponenciální funkce $e^{\lambda t}$ na obou stranách ve vztahu

$$\lambda \vec{v} e^{\lambda t} = \mathbf{K} \vec{v} e^{\lambda t} \tag{3.50}$$

získáme výsledný vztah

$$\lambda \vec{v} = \mathbf{K} \vec{v}. \tag{3.51}$$

Došli jsme k tzv. **vlastnímu problému**, jehož řešením jsou **vlastní čísla** λ a **vlastní vektory** $\vec{v}$. Rovnici převedeme do tvaru

$$(\mathbf{K} - \lambda \mathbf{E}) \vec{v} = 0, \tag{3.52}$$

kde $\mathbf{E}$ je jednotková matice

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{3.53}$$

Jedno řešení rovnice nalezneme na první pohled – budou-li všechny složky vektoru $\vec{v}$ nulové, bude to určitě správné řešení. Jenže to by znamenalo, že všechny koncentrace budou pořád nulové, a proto toto triviální řešení nechceme, jelikož na počátku reakce máme koncentrace nenulové. V lineární algebře jsme se naučili, že soustava s nulovou pravou stranou má netriviální řešení jenom tehdy, pokud jde o soustavu lineárně závislých rovnic a determinant takové soustavy je vždy nulový. V našem případě tedy musí platit

$$\det(\mathbf{K} - \lambda \mathbf{E}) = 0. \tag{3.54}$$

Tato rovnice se nazývá **charakteristickou rovnicí** a jejím řešením získáme vlastní čísla λ a vlastní vektory $\vec{v}$, ze kterých už pak snadno zkonstruujeme řešení. Poznamenejme, že tato rovnice je obecná a platí pro libovolně velký systém lineárních rovnic.

Pojďme dopočítat naši soustavu rovnic 3.44 a 3.45 ze začátku kapitoly. Nejdříve je třeba spočítat determinant následující matice

$$\det(\mathbf{K} - \lambda \mathbf{E}) = \det\left[\begin{pmatrix} -k_1 & k_{-1} \\ k_1 & -k_{-1} \end{pmatrix} - \lambda \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\right] = \det\left[\begin{pmatrix} -k_1 - \lambda & k_{-1} \\ k_1 & -k_{-1} - \lambda \end{pmatrix}\right] = 0 \tag{3.55}$$

a položit ho roven nule. Spočítáním determinantu, například pomocí křížového pravidla, dojdeme ke kvadratické rovnici

$$(-k_1 - \lambda)(-k_{-1} - \lambda) - k_{-1} k_1 = \lambda^2 + \lambda(k_1 + k_{-1}) = \lambda(\lambda + k_1 + k_{-1}) = 0, \tag{3.56}$$

jejíž dvě řešení jsou

$$\lambda_1 = 0, \tag{3.57}$$
$$\lambda_2 = -(k_1 + k_{-1}), \tag{3.58}$$

čímž jsme spočítali vlastní čísla soustavy rovnic. Všimněte si, že vlastní čísla máme dvě. To znamená, že máme dvě nezávislá řešení této soustavy, a obecné řešení tedy budeme hledat jako lineární kombinaci těchto řešení $\vec{c}(t) = \alpha\vec{v}_1 e^{\lambda_1 t} + \beta\vec{v}_2 e^{\lambda_2 t}$. Nyní dopočítáme vlastní vektory $\vec{v}$ tak, že postupně dosadíme vlastní čísla do matice $\mathbf{K} - \lambda_i \mathbf{E}$ a nalezneme její nulové řešení. Vektory pak až na násobivou konstantu vypadají takto

$$\vec{v}_1 = \begin{pmatrix} k_{-1} \\ k_1 \end{pmatrix}, \tag{3.59}$$

$$\vec{v}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}. \tag{3.60}$$

Řešení pak odpovídá lineární kombinaci těchto dvou vlastních čísel a vektorů s rozvojovými koeficienty α a β

$$\vec{c}(t) = \alpha\vec{v}_1 e^{\lambda_1 t} + \beta\vec{v}_2 e^{\lambda_2 t} = \alpha \begin{pmatrix} k_{-1} \\ k_1 \end{pmatrix} + \beta \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} e^{-(k_1+k_{-1})t}. \tag{3.61}$$

Dosazením počáteční podmínky $c_\mathrm{A}(0) = c_{\mathrm{A}0}$ a $c_\mathrm{B}(0) = 0$ získáme vztahy pro rozvojové koeficienty

$$\alpha = \frac{c_{\mathrm{A}0}}{k_1 + k_{-1}}, \tag{3.62}$$

$$\beta = \frac{k_1 c_{\mathrm{A}0}}{k_1 + k_{-1}} \tag{3.63}$$

a z nich pak i finální řešení pro koncentraci látky A v čase

$$c_\mathrm{A}(t) = \frac{k_{-1} c_{\mathrm{A}0}}{k_1 + k_{-1}} + \frac{k_1 c_{\mathrm{A}0}}{k_1 + k_{-1}} e^{-(k_1+k_{-1})t} = c_{\mathrm{A}0} e^{-(k_1+k_{-1})t} + \frac{c_{\mathrm{A}0} k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}(1 - e^{-(k_1+k_{-1})t}), \tag{3.64}$$

které se shoduje s výsledkem získaným pomocí metody Laplaceovy transformace.

Maticová metoda je alternativou k metodě Laplaceovy transformace. Obě metody nám pomohou dojít ke stejnému cíli, jen postup řešení se mírně liší. V metodě Laplaceovy transformace musíme vyřešit soustavu lineárních algebraických rovnic a následně v tabulkách vyhledat inverzní Laplaceovy transformace řešení. V maticové metodě zase řešení získáme nalezením vlastních čísel a vlastních vektorů z charakteristické rovnice. Záleží tedy, který způsob je nám příjemnější.

3.2 Přibližné metody

Chemik se asi nejčastěji setká metodami přibližnými, při nichž uvažujeme nějaké chemicky motivované aproximace, které nám umožní zjednodušit kinetické rovnice a vyřešit je v rámci těchto aproximací přesně. První přibližnou metodou, již si představíme, je **aproximace stacionárního stavu**, se kterou se budeme setkávat po zbytek našeho výkladu chemické kinetiky velmi často.

3.2.1 Aproximace stacionárního stavu

Aproximace stacionárního stavu (angl. *steady-state approximation*) představuje základní nástroj, kterým odvozujeme rychlostní rovnice pro složité mechanismy. Budeme o této technice mluvit detailně v následujících kapitolách. Tu samou techniku můžeme použít také k modelování závislostí koncentrací jednotlivých látek na čase – a to bude předmětem této podkapitoly. Základní myšlenkou je chemický předpoklad, že po určité době od začátku chemické reakce se koncentrace nestabilních reakčních meziproduktů ustálí na stacionární koncentraci, ve které rychlost vzniku meziproduktu bude kompenzována rychlostí jeho zániku. Tuto podmínku (pro obecný meziprodukt I) zapíšeme následovně

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{I}}{\mathrm{d}t} \approx 0. \tag{3.65}$$

Koncentrace reaktivních meziproduktů by měla být nízká a nízká by tedy po nějaké době měla být i změna této koncentrace v čase. Podmínka stacionární rovnováhy ale přitom neznamená, že koncentrace bude konstantní. Máme na mysli pouze to, že rychlost vzniku meziproduktu bude rovna rychlosti zániku. Když se tedy rychlost vzniku meziproduktu sníží (například tím, že již zreagovala část reaktantu), sníží se také koncentrace meziproduktů. Jak celá věc funguje, uvidíme níže.

Aproximaci stacionárního stavu můžeme použít na všechny reaktivní meziprodukty a kinetické rovnice pak báječně zjednodušíme. To nám umožní velmi elegantním způsobem vyřešit téměř libovolné kinetické schéma. Aproximaci si nejlépe ilustrujeme na příkladech.

Začněme jednoduchým případem následných reakcí, kde již známe přesné řešení

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C}$$

Zkusme ho ale vyřešit pomocí aproximace stacionárního stavu. Předpokládejme, že meziprodukt B je rychle reagující. Napišme si kinetické rovnice pro všechny složky

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = -k_1 c_\mathrm{A}, \tag{3.66}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t} = k_1 c_\mathrm{A} - k_2 c_\mathrm{B}, \tag{3.67}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{C}}{\mathrm{d}t} = k_2 c_\mathrm{B} \tag{3.68}$$

a pro látku B zapišme podmínku stacionárního stavu

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t} \approx 0. \tag{3.69}$$

Takovouto soustavu rovnic už můžeme řešit krůček po krůčku. Začněme s první rovnicí, jejíž řešení nám už je dobře známo – je to obyčejná kinetika prvního řádu

$$c_\mathrm{A} = c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-k_1 t}, \tag{3.70}$$

kde $c_{\mathrm{A}0}$ je koncentrace látky A na počátku reakce. Z podmínky stacionárního stavu pak dostáváme rovnici

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t} = k_1 c_\mathrm{A} - k_2 c_\mathrm{B} \approx 0, \tag{3.71}$$

jejímž řešením je závislost koncentrace látky c_B na koncentraci látky c_A

$$c_\mathrm{B} = \frac{k_1}{k_2} c_\mathrm{A} = \frac{k_1}{k_2} c_{\mathrm{A}0} \mathrm{e}^{-k_1 t}. \tag{3.72}$$

Nakonec vyřešíme poslední z kinetických rovnic, kdy po dosazení za c_B dostáváme

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{C}}{\mathrm{d}t} = k_2 c_\mathrm{B} = k_1 c_{\mathrm{A}0} \mathrm{e}^{-k_1 t}. \tag{3.73}$$

Tuto rovnici můžeme přímo integrovat

$$c_\mathrm{C} = k_1 c_{\mathrm{A}0} \int_0^t \mathrm{e}^{-k_1 t} \,\mathrm{d}t = c_{\mathrm{A}0} \left(1 - \mathrm{e}^{-k_1 t}\right). \tag{3.74}$$

Všimněme si, že když sečteme koncentraci všech látek v systému

$$c_\mathrm{A} + c_\mathrm{B} + c_\mathrm{C} = \left(1 + \frac{k_1}{k_2} \mathrm{e}^{-k_1 t}\right) c_{\mathrm{A}0}, \tag{3.75}$$

tak se nám množství částic v čase mění, nedostaneme $c_{\mathrm{A}0}$, jak bychom předpokládali. Nezachování počtu částic je přímým důsledkem aproximací, jež jsme použili při aplikaci aproximace stacionárního stavu. Chemičtí inženýři by nás za tento hřích proti bilanci hmoty nepochválili, ale chyba je typicky velmi malá. Bude-li B opravdu nestabilní a rychle reagující meziprodukt, pak rychlostní konstanta k_2 bude mnohem větší než rychlostní konstanta k_1 a pro součet koncentrací bude platit

$$c_\mathrm{A} + c_\mathrm{B} + c_\mathrm{C} \approx c_{\mathrm{A}0}. \tag{3.76}$$

V limitě $k_2 \gg k_1$ pak můžeme též ukázat, že řešení vycházející z aproximace stacionárního stavu je rovno přesnému řešení. Pohlídáme-li si tedy, že aproximaci stacionárního stavu používáme opravdu pro reaktivní meziprodukty, pak získané řešení bude dostatečně přesné.

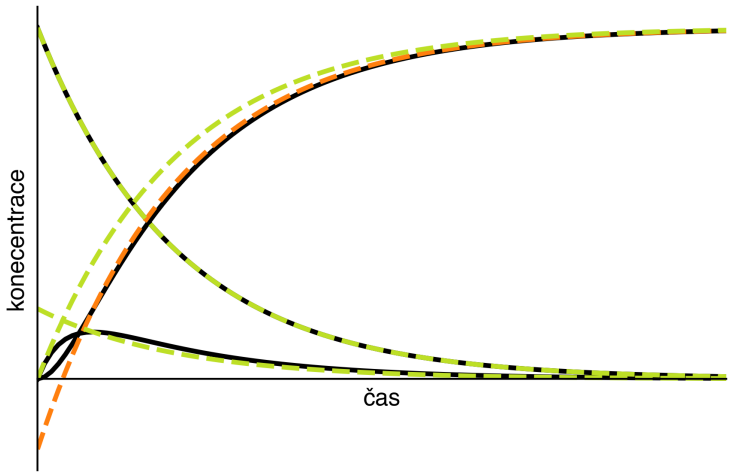
Jinou možností, jak dopočítat koncentraci látky C, je právě ze zachování počtu částic v čase

$$c_\mathrm{C} = c_{\mathrm{A}0} - c_\mathrm{A} - c_\mathrm{B} = c_{\mathrm{A}0} \left(1 - \mathrm{e}^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2} \mathrm{e}^{-k_1 t}\right). \tag{3.77}$$

Zde se nám sice zachovává počet částic v čase, ovšem koncentrace látky C je na počátku záporná. V limitě $k_2 \gg k_1$ se však opět dostáváme k přesnému řešení. Oba výsledky jsou porovnány s přesným řešením na Obr. 3.1. Vidíme, že přesné řešení se od přibližného liší jen velmi málo pro časy větší než odpovídající maximální koncentraci meziproduktu.

Pojďme se teď podívat na případ, kterým jsme začínali celou kapitolu. V tomto případě jsme pořád schopni schéma řešit analyticky pomocí technik v kapitole 3.1. Do předchozího schématu tedy přidáváme ještě jednu vratnou reakci.

$$\mathrm{A} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C}$$



Obr. 3.1: Srovnání přesného řešení (černě) s aproximací stacionárního stavu bez zachování počtu částic (červeně) a se zachováním počtu částic (modře). Poměr rychlostních konstant je $k_2 = 5k_1$.

Zapišme teď pro toto schéma kinetické rovnice

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = -k_1 c_\mathrm{A} + k_{-1} c_\mathrm{B} \tag{3.78}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t} = k_1 c_\mathrm{A} - k_{-1} c_\mathrm{B} - k_2 c_\mathrm{B} \tag{3.79}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{C}}{\mathrm{d}t} = k_2 c_\mathrm{B} \tag{3.80}$$

a látku B opět předpokládejme jako nestabilní meziprodukt. V řeči aproximace stacionárního stavu pak napíšeme

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t} = k_1 c_\mathrm{A} - k_{-1} c_\mathrm{B} - k_2 c_\mathrm{B} \approx 0. \tag{3.81}$$

Vyřešením rovnice získáme vztah mezi koncentrací látky B a látky A podobně jako v předchozím případě

$$c_\mathrm{B} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} c_\mathrm{A}. \tag{3.82}$$

Dosazením do kinetické rovnice pro látku A dostaneme

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = -k_1 c_\mathrm{A} + k_{-1} c_\mathrm{B} = -k_1 c_\mathrm{A} + k_{-1} \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} c_\mathrm{A} = \tag{3.83}$$

$$= -\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} c_\mathrm{A} = -k' c_\mathrm{A}, \tag{3.84}$$

kde máme novou rychlostní konstantu k', pro niž platí

$$k' = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}. \tag{3.85}$$

Se znalostí řešení pro koncentraci látky A už snadno dořešíme zbylé rovnice a dostaneme se k výsledku

$$c_{\mathrm{A}} = c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-k't}, \tag{3.86}$$

$$c_{\mathrm{B}} = \frac{k_1}{k_{-1}+k_2}c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-k't}, \tag{3.87}$$

$$c_{\mathrm{C}} = c_{\mathrm{A}0}\left(1-\mathrm{e}^{-k't}\right), \tag{3.88}$$

čímž jsme získali vztah pro závislosti koncentrací jednotlivých látek na čase bez toho, abychom museli řešit už poněkud složitou soustavu diferenciálních rovnic. Vyskytují-li se tedy v reakci nějaké nestabilní meziprodukty, aproximace stacionárního stavu nám významně zjednoduší řešení kinetických rovnic.

Zároveň si na aproximaci stacionárního stavu můžeme ukázat dva další užitečné koncepty, které využijeme v chemické kinetice, a to koncept **rychlost určujícího kroku** a koncept **rychle se ustavující rovnováhy**. Podívejme se opět na kinetickou rovnici pro vznik produktu, tedy látky C, kterou jsme získali při použití aproximace stacionárního stavu – rychlost vzniku produktu v je totiž většinou to, co nás zajímá

$$v = \frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{C}}}{\mathrm{d}t} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}+k_2}c_{\mathrm{A}}. \tag{3.89}$$

Abychom vůbec mohli použít aproximaci stacionárního stavu, musí platit $k_2 + k_{-1} \gg k_1$, tj. produkt se musí odbourávat s celkovou výrazně větší rychlostní konstantou než jakou vzniká. Tato podmínka nám přesto dává určitou volnost. Uvažujme dva různé případy:

1. $k_2 \gg k_{-1}$. V tomto případě je přeměna meziproduktu na produkt významně rychlejší než zpětná reakce na výchozí látku. Poté ve jmenovateli můžeme zanedbat k_{-1} a pro rychlost reakce nám pak přibližně platí následující vztah

   $$v \doteq k_1c_{\mathrm{A}}. \tag{3.90}$$

   Rychlost chemické reakce poté závisí pouze na rychlosti té první pomalé reakce. Jakmile meziprodukt touto reakcí vznikne, pak se téměř okamžitě přemění na produkt. Přeměnu $\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{B}$ nazýváme **rychlost určujícím krokem**.

2. $k_2 \ll k_{-1}$. Tentokrát ve jmenovateli můžeme zanedbat k_2 a celková rychlost reakce bude dána

   $$v \doteq k_2\frac{k_1}{k_{-1}}c_{\mathrm{A}}, \tag{3.91}$$

   kde poměr konstant k_1 a k_{-1} není nic jiného než rovnovážná konstanta K, určující poměr rovnovážných koncentrací

   $$\frac{k_1}{k_{-1}} = K = \frac{c_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}}}{c_{\mathrm{A}}^{\mathrm{eq}}}. \tag{3.92}$$

   Výsledný vztah teď můžeme zapsat pomocí rovnovážné koncentrace látky B ve tvaru

   $$v \doteq k_2Kc_{\mathrm{A}} = k_2c_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}}. \tag{3.93}$$

V tomto případě se pohybujeme v režimu, kdy se velmi rychle ustavuje rovnováha mezi látkou A a látkou B a celková rychlost je řízena druhou reakcí, která je pomalá. Mluvíme pak o **rychle se ustavující rovnováze**.

Oba přístupy vlastně představují podmnožinu aproximace stacionárního stavu.

Příklad 3.3

Zadání: Pro reakci $2\,N_2O_5 \longrightarrow 4\,NO_2 + O_2$ byl navržen následující mechanismus

$$N_2O_5 \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO_2 + NO_3$$
$$NO_2 + NO_3 \xrightarrow{k_2} NO_2 + O_2 + NO$$
$$NO + N_2O_5 \xrightarrow{k_3} 3\,NO_2$$

S použitím aproximace stacionárního stavu pro reaktivní meziprodukty NO a NO_3 odvoďte rychlostní rovnici a srovnejte ji s experimentálním tvarem

$$v = k_{\text{exp}} c_{N_2O_5}. \tag{3.94}$$

Jaký vztah platí pro experimentální rychlostní konstantu a rychlostní konstanty k_1 až k_3?

Řešení: Nejdříve zapišme vztah pro rychlost vzniku produktů, který vychází z poslední rovnice schématu

$$v = k_3 c_{NO} c_{N_2O_5}. \tag{3.95}$$

Následně zapišme aproximaci stacionárního stavu pro NO

$$\frac{\mathrm{d}c_{NO}}{\mathrm{d}t} = k_2 c_{NO_2} c_{NO_3} - k_3 c_{NO} c_{N_2O_5} \approx 0, \tag{3.96}$$

díky které můžeme rovnici pro reakční rychlost převést do tvaru

$$v = k_2 c_{NO_2} c_{NO_3}. \tag{3.97}$$

Vyjádřením aproximace stacionárního stavu pro NO_3

$$\frac{\mathrm{d}c_{NO_3}}{\mathrm{d}t} = k_1 c_{N_2O_5} - k_1' c_{NO_2} c_{NO_3} - k_2 c_{NO_2} c_{NO_3} \approx 0, \tag{3.98}$$

můžeme vyjádřit koncentraci NO_3

$$c_{NO_3} = \frac{k_1}{k_1' + k_2} \frac{c_{N_2O_5}}{c_{NO_2}} \tag{3.99}$$

a dosadit do rychlostní rovnice, čímž získáme

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_1' + k_2} c_{N_2O_5}. \tag{3.100}$$

Srovnáním s experimentální rovnicí pak můžeme odvodit vztah s experimentální rychlostní konstantou:

$$k_{\text{exp}} = \frac{k_1 k_2}{k_1' + k_2}. \tag{3.101}$$

3.2.2 Reakce pseudoprvního a pseudodruhého řádu

Další přibližnou metodou je metoda reakce pseudoprvního řádu – setkali jsme se s ní už v úvodu této kapitoly. Ukažme si ji na jednoduché bimolekulární reakci

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \xrightarrow{k} \mathrm{P}$$

Máme-li v reakci velký přebytek jednoho z reaktantů, např. látky B

$$c_\mathrm{B} \gg c_\mathrm{A}, \tag{3.102}$$

pak i při zreagování veškeré látky A v systému bude koncentrace látky B téměř nezměněna a můžeme rychlostní rovnici druhého řádu převést na rychlostní rovnici prvního řádu

$$v = \underbrace{k c_\mathrm{B}}_{k'} c_\mathrm{A} = k' c_\mathrm{A}. \tag{3.103}$$

Tímto přístupem se podobně jako v aproximaci stacionárního stavu dostáváme k jednodušší kinetické rovnici, která je snáze řešitelná.

Podobně můžeme snižovat řád reakce např. u reakcí třetího řádu. Vezměme si příklad kysele katalyzované adice alkoholů na formaldehyd

$$\mathrm{ROH} + \mathrm{CH_2O} \xrightarrow{\mathrm{HA}} \mathrm{RO{-}CH_2{-}OH}$$

Reakce neprobíhá jako reakce elementární, nicméně kinetická rovnice stejně nabývá tvar

$$\frac{\mathrm{d[ROCH_2OH]}}{\mathrm{d}t} \cong k[\mathrm{HA}][\mathrm{ROH}][\mathrm{CH_2O}]. \tag{3.104}$$

Koncentrace kyseliny je ale typicky větší než koncentrace obou reaktantů a kinetickou rovnici pak lze zapsat jako reakci pseudodruhého řádu

$$\frac{\mathrm{d[ROCH_2OH]}}{\mathrm{d}t} = k'[\mathrm{ROH}][\mathrm{CH_2O}], \tag{3.105}$$

kde $k' = k[\mathrm{HA}]$ Matematickou komplexitu problému jsme dokázali zjednodušit chemickou cestou, tj. zvýšením koncentrace reaktantů.

Příklad 3.4

Zadání: Termální oxidace NO kyslíkem v plynné fázi dle reakce $\mathrm{NO} + \mathrm{O_2} \longrightarrow \mathrm{NO_2}$ probíhá při teplotě 300 K s rychlostní konstantou $k = 2{,}0 \cdot 10^{-38}$ $\mathrm{cm^6 s^{-1}}$. Vypočítejte rychlostní konstantu pseudodruhého řádu pro tuto reakci a vypočítejte poločas této reakce pro atmosferickou koncentraci NO 0,1 ppm.

Řešení: Uvedená jednotka rychlostní konstanty odpovídá reakci třetího řádu, kdy koncentrace je uváděna v jednotkách počtu částic v jednom $\mathrm{cm^3}$. Musíme proto nejdřív vypočítat tuto koncentraci pro kyslík ve vzduchu (uvažujme zastoupení 21 procent) a to pomocí stavové rovnice ideálního plynu $pV = Nk_\mathrm{B}T$, ze které

$$c_{\mathrm{O}_2} = \frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T} = 5{,}2 \cdot 10^{18}\mathrm{cm}^{-3}, \tag{3.106}$$

z čehož pro efektivní rychlostní konstantu druhého řádu dostáváme $k' = kc_{\mathrm{O}_2} = 1{,}0 \cdot 10^{-19}$ $\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}$. Pro poločas reakce druhého řádu pak máme

$$t_{1/2} = \frac{1}{k' c_{\mathrm{NO},0}}. \tag{3.107}$$

Koncentrace je uvedena v jednotkách ppm, tedy počtu částic na milion všech částic, musíme ale převést opět na jednotky cm^{-3}, v našem případě $c_{\mathrm{NO},0} = 2{,}5 \cdot 10^{12}\mathrm{cm}^{-3}$. Poločas reakce pak vychází 46,7 dnů. Termální oxidace NO v atmosféře je tedy pomalý proces, v realitě je NO oxidován daleko rychleji hydroxidovými radikály OH.

3.3 Numerické metody

V chemické kinetice se často dostáváme do situace, kdy známe rychlostní konstanty, máme navržené reakční schéma, ale nejsme schopni schéma analyticky vyřešit. Příklad jsme viděli už v úvodní kapitolce. Jedná se zejména o situace, kdy máme v reakčním schématu zahrnuty reakce druhého a vyššího řádu, pro které nemáme řešení zaručeno. Nebo se také můžeme dostat do situace, kdy sice analytické řešení nalezneme, ale máme ho ve formě nějakých speciálních funkcí, které nám toho stejně moc neřeknou. Reakcí také může být velké množství, například při popisu spalování. V takových chvílích se uchylujeme k numerickému řešení.

Při numerickém výpočtu vždy vycházíme z počátečních koncentrací všech látek. Naším cílem je zjistit, jaké budou koncentrace látek v časech budoucích v určitých konkrétních časových okamžicích. Čas při numerických simulacích tedy diskretizujeme, čímž získáme řadu časů

$$\{t_1, t_2, \ldots, t_N\}. \tag{3.108}$$

Většinou mezi následujícími časy volíme konstantní časový krok

$$t_{i+1} = t_i + h, \tag{3.109}$$

čímž získáme ekvidistantní síť bodů, pro niž pak odhadujeme hodnoty koncentrací. Vytváříme tedy množinu uspořádaných dvojic koncentrací a časů

$$\{(c_1, t_1), (c_2, t_2), \ldots, (c_N, t_N)\}, \tag{3.110}$$

které potom můžeme vykreslit do grafu a porovnat s experimentálními daty. Numerických metod je celá řada a dělíme je do tří skupin: **explicitní** metody, **implicitní** metody a metody typu **prediktor-korektor**. Numerická matematika by si jistě zasloužila čtenářovu detailní pozornost, zde však nelze očekávat než letmé nakousnutí tématu, proto si u každé skupiny ukážeme jen její nejznámější zástupce.

3.3.1 Explicitní metody

Eulerova metoda

Eulerova metoda je nejjednodušší možnou numerickou metodou, kterou můžeme použít. Jakožto explicitní metoda vyjadřuje koncentraci v dalším čase přímo (explicitně) ze znalosti koncentrace v čase předchozím. V praxi se sice kvůli své nízké přesnosti nepoužívá, ale pro nastínění principu fungování numerických metod se hodí výtečně. Mějme obecnou kinetickou rovnici se zadanou počáteční podmínkou v čase t_0

$$\frac{\mathrm{d}c(t)}{\mathrm{d}t} = f(c(t), t), \quad c(t_0) = c_0, \tag{3.111}$$

kde $f(c(t), t)$ je konkrétní vyjádření reakční rychlosti, např. pro kinetiku druhého řádu bychom psali $f(c(t), t) = kc^2$. Dále si musíme zvolit hodnotu časového kroku h. Naším cílem je teď získat hodnotu koncentrace v budoucím čase daném hodnotou h jako

$$t_1 = t_0 + h, \tag{3.112}$$

K tomu s výhodou využijeme Taylorova polynomu, který dokáže aproximovat funkci na nějakém jejím blízkém okolí. Rozviňme funkci $c(t)$ do Taylorova polynomu v čase t_0

$$c(t_0 + h) = c(t_0) + \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}\Big|_{t=t_0} h + \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2c}{\mathrm{d}t^2}\Big|_{t=t_0} h^2 + ... \tag{3.113}$$

Zanedbejme teď v Taylorově rozvoji všechny vyšší členy než prvního řádu a první derivaci koncentrace nahraďme z kinetické rovnice

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}\Big|_{t=t_0} = f(c(t_0), t_0), \tag{3.114}$$

čímž získáme rovnici

$$c(t_0 + h) = c(t_1) = c(t_0) + hf(c(t_0), t_0). \tag{3.115}$$

Získali jsme tedy vztah pro koncentraci v budoucím čase t_1, který spočítáme pouze ze znalosti rychlostní rovnice a z koncentrace v předcházejícím čase. Tento postup pak opakujeme, dokud nedospějeme ke konečnému času t_N. Eulerova metoda je velmi jednoduchá jak pro odvození, tak naprogramování, nedává ovšem příliš dobré výsledky.

Rungeovy–Kuttovy metody

Rungeovy–Kuttovy (RK) metody patří mezi nejpoužívanější numerické metody vůbec. Jedná se o skupinu explicitních metod, kterou kolem roku 1900 vytvořili němečtí matematici Carl Runge a Wilhelm Kutta. RK metody se dělí podle jejich řádu, přičemž čím vyšší řád, tím přesnější a náročnější metoda je. Nejčastěji se používá RK metoda 4. řádu, kterou si zde ukážeme. Pro RK metodu 4. řádu provedeme čtyři výpočty funkce f v různých hodnotách času a koncentrace, čímž získáme čtyři různé odhady derivace koncentrace (počáteční koncentraci $c(t_0)$ jsme v tomto případě označili c_0).

$$k_1 = hf(t_0, c_0), \tag{3.116}$$

$$k_2 = hf(t_0 + \frac{h}{2}, c_0 + \frac{k_1}{2}), \tag{3.117}$$

$$k_3 = hf(t_0 + \frac{h}{2}, c_0 + \frac{k_2}{2}), \tag{3.118}$$

$$k_4 = hf(t_0 + h, c_0 + k_3). \tag{3.119}$$

Hodnotu koncentrace v čase t_1 pak spočteme podobně jako v Eulerově metodě, pouze použijeme vážený průměr našich čtyřech derivací.

$$c(t_1) = c_0 + \frac{k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4}{6}. \tag{3.120}$$

Využití derivace funkce ve více bodech v intervalu mezi t_0 a t_1 dodává metodě RK vysokou přesnost, se kterou snadno předčí např. Eulerovu metody. Čtvrtý řád je u RK metod nejpoužívanější, je totiž zlatým středem mezi přesností a náročností. Metody vyššího řádu jsou sice přesnější, ale už u nich počet výpočtů funkce $f(c, t)$ neroste lineárně, což znamená velký nárůst výpočetní náročnosti oproti získané přesnosti.

3.3.2 Implicitní metody

Eulerova metoda představená v předcházejícím textu patří do metod explicitních, které koncentraci v novém čase vypočítávají přímo z hodnoty koncentrace v čase předchozím. To ale není jediná možnost, existují totiž i metody implicitní. Nejjednodušším zástupcem těchto metod je **implicitní Eulerova metoda**, na níž si opět nejlépe ilustrujeme jejich princip.

Vzpomeňme si na vztah pro explicitní Eulerovu metodu uvedenou výše

$$c(t_1) = c(t_0) + hf(c(t_0), t_0). \tag{3.121}$$

Hodnotu koncentrace v čase t_1 počítáme pomocí koncentrace v čase t_0 a její derivace též v čase t_0. Derivace se však s časem mění a její vyjádření v čase t_0 nemusí být zcela odpovídající. Lepší by bylo vypočítat derivaci v až čase t_1. Eulerova metoda modifikovaná touto myšlenkou vypadá následovně

$$c(t_1) = c(t_0) + hf(c(t_1), t_1). \tag{3.122}$$

Tím se dostáváme k rovnici, ve které se vyskytuje hledaná koncentrace v čase t_1 na obou stranách rovnice. Bude-li funkce $f(c, t)$ nelineární, nemusí se nám vůbec podařit hledanou koncentraci vyjádřit explicitně. Rovnice tedy bude vyjadřovat hledanou koncentraci implicitně, odtud název implicitních metod. Řešení takové rovnice pak musíme hledat numericky třeba pomocí Newtonovy metody. To

dělá implicitní metody v porovnání s explicitními sice výpočetně náročnější, za to jsou ale přesnější a robustnější.

3.3.3 Metody prediktor-korektor

Metody prediktor-korektor se podobně jako RK metody řadí k hojně používaným. Jejich princip je vcelku jednoduchý. Nejdříve uděláme odhad hledaného řešení (prediktor), který poté vylepšíme (korektor). Pro predikci použijeme explicitní metodu, ze které snadno vypočteme odhad řešení. Pro korekci naopak používáme metodu implicitní, kterou však pomocí predikce z předchozího kroku převedeme opět na metodu explicitní. Vyhneme se tak numerickému řešení rovnice v implicitní metodě a zpřesníme naše řešení získané explicitní metodou.

Ukažme si nyní metodu prediktor-korektor na konkrétním příkladu tzv. **Heunovy metody**, která používá jako prediktor explicitní Eulerovu metodu (viz rovnice 3.115) a jako korektor pak implicitní RK metodu druhého řádu

$$c(t_1) = c_0 + \frac{h}{2}\left[f(t_0, c_0) + f(t_1, c(t_1))\right]. \tag{3.123}$$

V prvním kroku Heunovy metody predikujeme řešení v budoucím čase t_1 pomocí explicitní Eulerovy metody

$$\tilde{c}(t_1) = c_0 + hf(c(t_0), t_0), \tag{3.124}$$

které označíme $\tilde{c}(t_1)$. V druhém kroku pak nahradíme $c(t_1)$ v implicitní rovnici naší predikcí z prvního kroku $\tilde{c}(t_1)$

$$c(t_1) = c_0 + \frac{h}{2}\left[f(t_0, c_0) + f(t_1, \tilde{c}(t_1))\right], \tag{3.125}$$

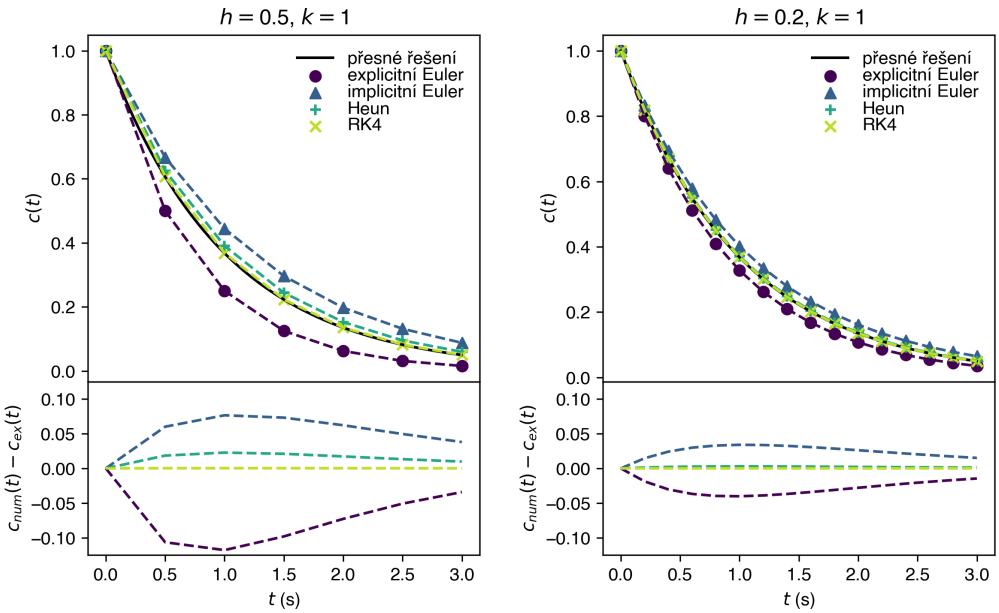
čímž se rovnice stane explicitní a získáme řešení v čase t_1, aniž bychom museli numericky řešit implicitní rovnici.

3.3.4 Srovnání představených metod a komentář k jejich použití

Na závěr srovnáme představené numerické metody na konkrétním případu, abychom si ilustrovali jejich přesnost. Použijeme k tomu ten nejjednodušší případ kinetiky prvního řádu s rychlostní konstantou $k = 1\ \mathrm{s}^{-1}$ a budeme integrovat s dvěma různými časovými kroky $h = 0.5$ s a $h = 0.2$ s. V praxi bychom samozřejmě s tak velkými časovými kroky nepočítali, zde však poslouží k ilustraci přesnosti použitých metod. Výsledky jsou zobrazeny na Obr. 3.2. Výsledky nám ukazují, že z použitých metod nejhůře funguje explicitní Eulerova metoda. Zlepšení můžeme získat pomocí implicitní Eulerovy metody, to však za cenu numerického řešení příslušných rovnic. Významným zlepšením je Heunova metoda na bázi prediktor-korektor, nejlepší výsledek však představuje RK metoda 4. řádu.

Numerické metody je nutné v chemické kinetice používat obezřetně. I při integraci rychlostních rovnic pro jednoduchý mechanismus můžeme narazit na problém. Vezměme si příklad z následné reakce diskutované výše v kontextu aproximace stacionárního stavu

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C}$$



Obr. 3.2: Výsledky numerické integrace kinetiky prvního řádu s rychlostní konstantou $k = 1\ \mathrm{s}^{-1}$ pro dva různé časové kroky $h = 0.5$ s a $h = 0.2$ s. V horním panelu je zobrazen průběh koncentrace v čase zatímco v dolním panelu je zobrazen průběh chyby numerické integrace v čase.

První reakce je typicky pomalá, zatímco druhá reakce je rychlá, rychlostní konstanty se mohou lišit o mnoho řádů. Přesné řešení vykazuje rychlý nárůst koncentrace meziproduktu, následovaný jeho pomalou změnou. Nepřekvapí, že na začátku potřebujeme použít velmi krátké časové kroky. Při pohledu na přesné řešení bychom mohli mít pocit, že posléze bychom již mohli integrační krok prodloužit. Jenže takovýto postup vede k nestabilnímu řešení a často i k oscilacím. Při použití technik jako jsou Rungeovy–Kuttovy metody je pak třeba použít velmi krátký časový krok po celou dobu numerické integrace, což řešení neúměrně prodražuje. Existuje ale řada technik na řešení těchto tzv. *stiff* systémů.

Při numerické integraci je také třeba mít na paměti, že kvalita vstupních dat, tj. rychlostních konstant elementárních reakcí, nemusí být valná. Je proto nutné provádět také analýzu citlivosti výsledků vůči vstupním parametrům.

Shrnutí

Ukázali jsme si různé způsoby řešení komplexních reakčních schémat, které spadají do tří skupin: analytické, numerické a přibližné řešení. Analytické řešení máme vždy zaručeno pro reakční schéma obsahující pouze reakce nultého a prvního řádu. Takovéto schéma odpovídá soustavě lineárních diferenciálních rovnic, již dokážeme převést na snadno řešitelnou soustavu algebraických rovnic, ať již metodou Laplaceovy transformace nebo metodou maticovou. Mechanismy obsahují reakce řádu vyššího a nebo zlomkového analyticky řešit neumíme. Můžeme pak použít hrubou sílu numerických metod nebo se uchýlit k metodám přibližným, které nám na rozdíl od numerických přístupů mohou nabídnout porozumění celého řešení. Přibližné metody jsme si ukázali dvě: metodu aproximace stacionárního stavu, kterou dále ještě hojně využijeme, a metodu pseudo-řádů.

Dodatek: Tabulka Laplaceových transformací

No.	$F(p)$	$f(t)$
1	$\frac{1}{p^2}$	t
2	$\frac{1}{p+a}$	e^{-at} (platí i pro komplexní a)
3	$\frac{1}{p(p+a)}$	$\frac{1}{a}(1-\mathrm{e}^{-at})$
4	$\frac{1}{(p+a)(p+b)}$	$\frac{1}{b-a}(\mathrm{e}^{-at}-\mathrm{e}^{-bt})$
5	$\frac{1}{p(p+a)(p+b)}$	$\frac{1}{ab}\left[1+\frac{1}{a-b}(b\mathrm{e}^{-at}-a\mathrm{e}^{-bt})\right]$
6	$\frac{1}{(p+a)(p+b)(p+c)}$	$\frac{1}{(b-a)(c-a)}\mathrm{e}^{-at}+\frac{1}{(a-b)(c-b)}\mathrm{e}^{-bt}+\frac{1}{(b-c)(a-c)}\mathrm{e}^{-ct}$
7	$\frac{1}{(p+a)^2}$	$t\mathrm{e}^{-at}$
8	$\frac{1}{p(p+a)^2}$	$\frac{1}{a^2}[1-\mathrm{e}^{-at}-at\mathrm{e}^{-at}]$
9	$\frac{p}{(p+a)(p+b)}$	$\frac{1}{a-b}(a\mathrm{e}^{-at}-b\mathrm{e}^{-bt})$
10	$\frac{p}{(p-a)(p-b)}$	$\frac{1}{a-b}(a\mathrm{e}^{at}-b\mathrm{e}^{bt})$
11	$\frac{p}{(p+a)(p+b)(p+c)}$	$-\frac{a}{(b-a)(c-a)}\mathrm{e}^{-at}-\frac{b}{(a-b)(c-b)}\mathrm{e}^{-bt}-\frac{c}{(b-c)(a-c)}\mathrm{e}^{-ct}$
12	$\frac{p}{(p+a)^2}$	$(1-at)\mathrm{e}^{-at}$
13	$\frac{p+a}{(p+b)(p+c)}$	$\frac{1}{c-b}\left[(a-b)\mathrm{e}^{-bt}-(a-c)\mathrm{e}^{-ct}\right]$
14	$\frac{p^2}{(p+a)(p+b)(p+c)}$	$\frac{a^2}{(b-a)(c-a)}\mathrm{e}^{-at}+\frac{b^2}{(a-b)(c-b)}\mathrm{e}^{-bt}+\frac{c^2}{(b-c)(a-c)}\mathrm{e}^{-ct}$

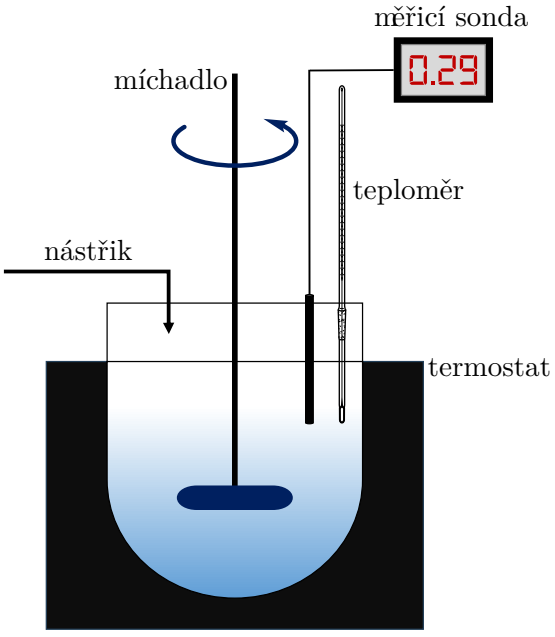
Tabulka 3.1: Přehled užitečných inverzních Laplaceových transformací. Rozsáhlejší tabulky jsou k dispozici například v Erdélyi, A., Magnus, W., Oberhettinger, F., and Tricomi, F. (1954). Tables of Integral Transforms, Vols. 1 and 2, McGraw-Hill, New York.

4 Zpracování kinetických dat

Prvotní experimenty v chemické kinetiky se soustředily na reakce probíhající „běžnými“ rychlostmi, které bylo možné monitorovat pomocí instrumentace s rozlišením desítek až jednotek sekund. Základní experimentální zařízení pro tato měření se nazývá *vsádkový reaktor*. V této kapitole se seznámíme s principy těchto experimentů a především se zpracováním dat, které jimi získáváme. Studium rychlejších reakcí (probíhajících na časových škálách kratších než 1 sekunda) přináší principiální potíže, které vysvětlíme v kapitole 5 věnované přehledu moderních metod chemické kinetiky zaměřených právě na kinetiku rychlých a ultrarychlých reakcí.

4.1 Experimenty ve vsádkovém reaktoru

Vsádkový reaktor (v angličtině *batch reactor*) si obvykle představíme jako termostatovanou nádobu („stolní“ velikosti), do níž vložíme reakční směs a po zahájení reakce analyzujeme změny v jejím složení v čase vhodnými metodami (viz níže). S rozvojem technologií v uplynulých desetiletí bylo nutné tuto představu poněkud rozšířit, neboť stejné experimenty dnes běžně provádíme v kyvetách NMR spektrometrů, nebo např. ve sterilních mikrozkumavkách. Z hlediska objemu reakční směsi pak na opačné straně stojí preparativní vsádkové reaktory, v nichž získáváme klíčové produkty chemického a farmaceutického průmyslu (tyto konstrukce mohou mít naopak objemy v desítkách hektolitrů).



Obr. 4.1: Schéma vsádkového reaktoru. Konkrétní realizace jednotlivých součástí může být velmi rozmanitá (viz text).

Schématicky jsou všechny podstatné součásti vsádkového reaktoru znázorněny na Obr. 4.1. Do termostatované nádoby přivádíme reaktanty (nástřik) a v určitém čase zahájíme reakci (např. přídavkem posledního reaktantu). Reakční směs po celou dobu mícháme různými typy míchadel a udržujeme při konstantní teplotě pomocí termostatu (teplotu monitorujeme teploměrem). Analýzu reakční směsi

v určitých časových intervalech od počátku experimentu pak provádíme dvěma základními způsoby. První možností je odběr vzorků reakční směsi, v nichž reakci vhodným způsobem zastavíme (např. ochlazením) a následně stanovíme množství vybrané složky. K tomuto účelu máme k dispozici celou řadu analytických metod, od různých typů titrací a chromatografií, až např. po hmotnostní spektrometrii. Tento tzv. **diskontinuální postup** měření je nicméně omezený na reakce, které probíhají „rozumně“ pomalu, aby se vzorky odebrané v různých časech vůbec lišily složením.

Častěji se proto využívá **kontinuální postup** kinetického měření, při němž samotný vsádkový reaktor vybavíme měřicí sondou, pomocí níž monitorujeme vhodnou veličinu v čase, aniž bychom museli odebírat vzorky reakční směsi. Základní podmínka, kterou musí tato veličina splňovat, je závislost na rozsahu reakce. U reakcí v plynné fázi tak můžeme sledovat např. vývoj celkového tlaku (při konstantním objemu), popř. celkového objemu (při konstantním tlaku). U reakcí v kapalné fázi pak často sledujeme absorbanci (spektrofotometrie), optickou otáčivost (polarimetrie), index lomu (refraktometrie), hustotu (densitometrie), nebo např. intenzitu NMR signálu při vhodném chemickém posunu. Speciálně u iontových roztoků pak můžeme sledovat změny elektrické vodivosti (konduktometrie), popř. rovnovážného napětí článku (potenciometrie, zvláště s využitím iontově selektivních elektrod – např. měření změn pH). Konkrétní realizace experimentu ve vsádkovém reaktoru může zkrátka velmi rozmanitá (Obr. 4.1 je proto vhodné vnímat spíše jako přehled nutných součástí experimentu, neboť např. při měření přímo v NMR spektrometru plní roli termostatu i „měřicí sondy“ samotný spektrometr.)

V předchozích odstavcích jsme se příliš netrápili technickými detaily zahájení experimentu. Před zahájením reakce reaktanty (zatím oddělené) termostatujeme na teplotu experimentu a pak je jednoduše přivádíme do reakční nádoby. Přidání posledního reaktantu pak obvykle pokládáme za počátek experimentu (tj. $t = 0$). Tímto postupem můžeme bez obtíží studovat reakce odehrávající se na škálách desítek až jednotek sekund (a pomalejší). Pokud bychom však chtěli monitorovat rychlejší procesy, otázka mísení reaktantů a definice počátku reakce by začala být ožehavější. Při studiu rychlejších reakcích jsme proto odkázáni na modernější přístupy, s nimiž se seznámíme v kapitole 5.

4.2 Metody zpracování dat: přeměna A ⟶ P

Výsledkem měření ve vsádkovém reaktoru je časová závislost koncentrace určité složky reakční směsi, popř. jiné vhodné veličiny, která je funkcí rozsahu reakce. Zabývejme se nejdříve nejjednodušším případem, kdy se v reakci spotřebovává jediný reaktant, tj. uvažujme přeměnu A ⟶ P. Experimentálně stanovíme časovou závislost koncentrace látky A (nebo P), popř. vhodné veličiny, která je některé z těchto koncentraci úměrná. Tak či tak získáme tabulku experimentálních bodů, kterou můžeme zpracovat několika způsoby.

4.2.1 Integrální metoda

Přímočarým (a dnes nejčastějším) způsobem zpracování je fitování dat integrovanými rychlostními rovnicemi. Tento způsob zpracování dat nazýváme **integrální metodou**. Pokud předpokládáme, že závislost reakční rychlosti na koncentraci látky A je dána mocninnou funkcí[1]

$$v = -\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = kc_\mathrm{A}^n$$

pak integrací pro $n = 1$ získáme

$$c_\mathrm{A} = c_{\mathrm{A}0}\mathrm{e}^{-kt} \tag{4.1}$$

[1] Tento předpoklad nemusí být oprávněný, resp. často platí pouze v určitém koncentračním rozsahu. Podrobněji se těmito otázkami budeme zabývat v kapitole 6 o reakčních mechanismech.

a pro $n \neq 1$

$$c_{\mathrm{A}} = [c_{\mathrm{A0}}^{1-n} + (n-1)kt]^{1/(1-n)} \tag{4.2}$$

S využitím vhodného softwarového nástroje můžeme použít přímo tento vztah k fitování bodů $(t_i, c_{\mathrm{A,i}})$ a získat optimální hodnoty c_{A0}, k, n. Často můžeme hodnotu c_{A0} považovat za známou na základě postupu přípravy reakční směsi (zanedbáním času mezi „zmáčknutím stopek“ a smísením reaktantů vznikne určitá chyba, která nicméně pro reakce prováděné ve vsádkových reaktorech obvykle není velká, viz úvod).

Pro určení parametrů k, n pak potřebujeme dobrý počáteční odhad. Ten můžeme získat tak, že pro různé volby n znázorníme data linearizovaným výnosem a určíme n, se kterým linearizovaná data vystihneme nejlépe. Např. pro $n = 0$ má přímo integrovaná rychlostní rovnice tvar

$$c_{\mathrm{A}} = c_{\mathrm{A0}} - kt$$

tj. pro $n = 0$ stačí přímo vynést body (t_i, c_i). V případě $n = 1$ je

$$\ln c_{\mathrm{A}} = \ln c_{\mathrm{A0}} - kt$$

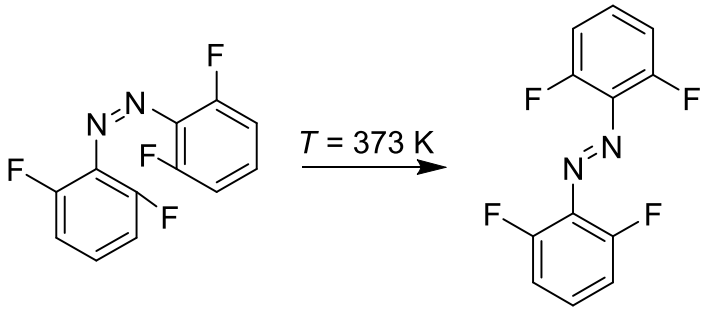
a v případě $n = 2$

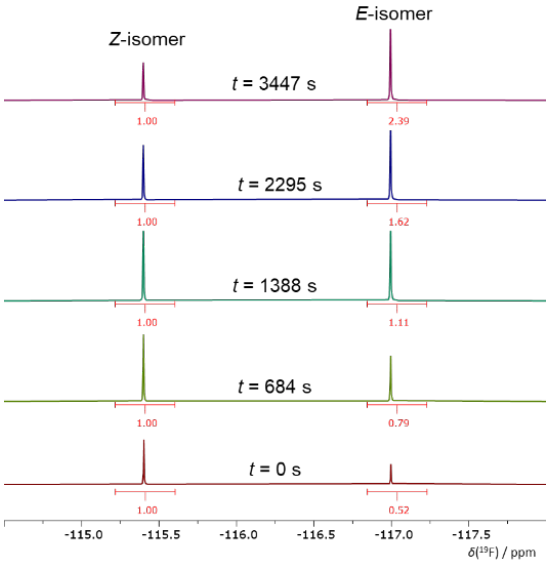
$$\frac{1}{c_{\mathrm{A}}} = \frac{1}{c_{\mathrm{A0}}} + kt$$

tj. pro $n = 1$ vyneseme transformované body $(t_i, \ln c_i)$ a pro $n = 2$ pak $(t_i, \frac{1}{c_i})$. Podobně můžeme transformovat data i pro další hodnoty n a z optimálního výnosu pak určíme odhady parametrů k, n, které můžeme využít k nelineární regresi podle vztahu (4.2). Pokud odhadneme, že je reakce prvního řádu ($n = 1$), pak rychlostní konstantu najdeme regresí podle vztahu (4.1). Postup si ukážeme na následujícím příkladu.

Příklad 4.1

Zadání: Izomerizaci fluorovaného azobenzenu můžeme monitorovat pomocí ^{19}F-NMR spektroskopie. Relativní zastoupení obou forem (E/Z) v daném čase stanovíme integrací jejich signálů v ^{19}F-NMR spektru, jak ukazuje následující obrázek.



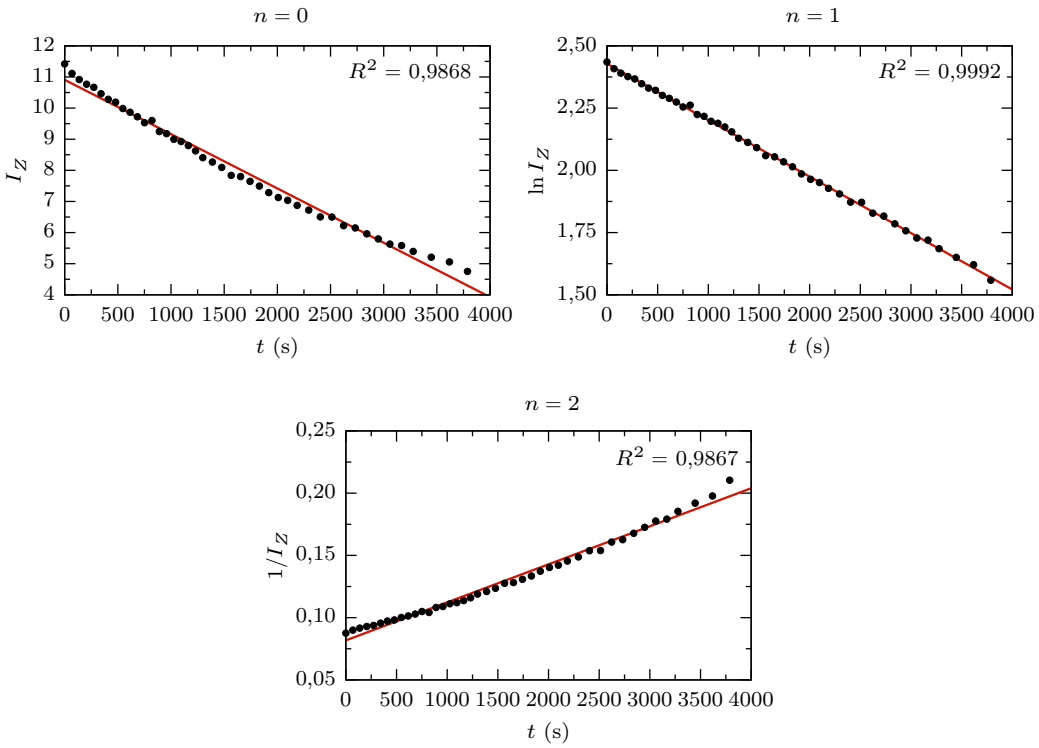


Obr. 4.2: Časová závislost intenzit signálů při chemickém posunu odpovídajícím (E)-a (Z)-izomeru fluorovaného azobenzenu.

Uvedený experiment byl proveden se vzorkem při konstantní teplotě 373 K (Dr. Martin Dračinský, ÚOCHB AV ČR). Hodnoty integrovaných signálů jsou zaznamenány v následující tabulce. Vypočítejte reakční řád a rychlostní konstantu izomerizace.

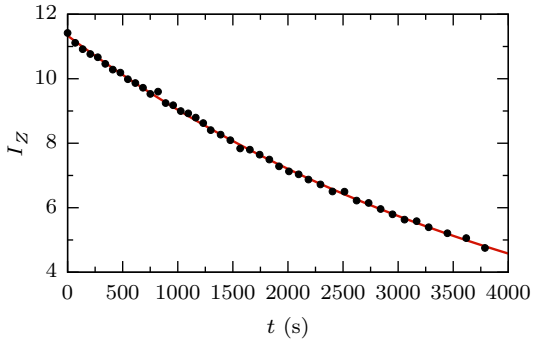
t (s)	I_Z	I_E	t (s)	I_Z	I_E	t (s)	I_Z	I_E	t (s)	I_Z	I_E
0	11,42	5,93	751	9,53	7,77	1566	7,84	9,61	2623	6,22	11,37
69	11,11	6,15	821	9,60	8,00	1654	7,80	9,71	2732	6,15	11,47
137	10,92	6,25	890	9,25	8,17	1743	7,65	9,82	2841	5,96	11,71
206	10,77	6,45	958	9,18	8,33	1831	7,49	10,03	2949	5,80	11,81
274	10,67	6,68	1027	9,00	8,45	1919	7,28	10,17	3058	5,63	11,98
342	10,46	6,82	1095	8,93	8,59	2009	7,13	10,29	3168	5,58	12,19
410	10,28	6,98	1163	8,79	8,76	2097	7,04	10,47	3277	5,39	12,41
479	10,19	7,12	1231	8,63	8,90	2186	6,87	10,67	3447	5,21	12,52
547	9,99	7,28	1299	8,41	9,14	2295	6,72	10,83	3618	5,06	12,74
615	9,87	7,52	1389	8,27	9,17	2404	6,50	11,08	3788	4,75	13,01
684	9,72	7,71	1477	8,09	9,30	2513	6,50	11,11			

Řešení: Časovou závislost integrálu signálu (Z)-isomeru nejprve znázorníme formou linearizovaných výnosů. Pro $n = 0$ vyneseme body (t_i, I_i), pro $n = 1$ $(t_i, \ln I_i)$ a pro $n = 2$ $(t_i, 1/I_i)$. Získané výnosy jsou znázorněny níže, v jednotlivých grafech je také uvedena hodnota koeficientu determinace (R^2), který je měřítkem kvality získaného fitu. Vidíme, že nejlepší fit jsme získali volbou $n = 1$, přičemž rychlostní konstanta je dána záporně vzatou směrnicí tohoto výnosu $(k = 2{,}266 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{s}^{-1})$.



Obr. 4.3: Fitování časové závislosti intenzity ^{19}F-NMR signálu linearizovanými formami integrovaných rychlostních rovnic (pro $n = 0, 1, 2$) pro přeměnu typu A $\longrightarrow$ P.

Přesněji nyní určíme rychlostní konstantu k fitováním vztahu (4.1). Získáme tak hodnotu $k = 2{,}257 \cdot 10^{-4}$ s^{-1} (viz obrázek). Všimněme si, že na konci experimentu je intenzita signálu (Z)--isomeru rovna asi 40 % původní hodnoty, tj. stupeň přeměny byl přibližně 60 %. Pokud bychom experiment ukončili dříve, nemohli bychom rychlostní konstantu určit (viz další příklad).



Obr. 4.4: Fitování časové závislosti intenzity ^{19}F-NMR signálu integrovanou rychlostních rovnicí (pro $n = 1$) pro přeměnu typu A $\longrightarrow$ P.

Poznámka č. 1: Pro jednoduchost jsme zde vyzkoušeli pouze řády $n = 0, 1, 2$, ale v principu je nutno vyzkoušet i vyšší, popř. neceločíselné řády.

Poznámka č. 2: Při zkusmém hledání parametrů k, n jsme vycházeli z rovnic (4.1) a (4.2), které popisují časový vývoj koncentrace výchozí látky, zde (Z)-isomeru. Mohli bychom využít také toho, že máme k dispozici (nezávisle stanovenou) časovou závislost koncentrace produktu, tj. (E)-isomeru, neboť signály obou forem leží při jiných chemických posunech a vznikají nezávisle na sobě. Získanou rychlostní rovnici by se nám ovšem nepodařilo linearizovat, museli bychom

tak provádět přímo nelineární regresi (počáteční odhady parametrů už ale máme díky předchozímu postupu). Ne vždy nám nicméně experiment poskytne nezávislá data pro výchozí látky i produkty.

Poznámka č. 3: V řešení jsme pracovali s intenzitou signálu (Z)-isomeru, jako by byla „totožná“ s jeho koncentrací. Měli jsme to štěstí, že reakce byla prvého řádu, tudíž nalezená rychlostní konstanta k (z vynesených *intenzit*) skutečně odpovídá konstantně v rychlostní rovnici (zapsané pomocí *koncentrací*). U reakce jiného řádu by tomu ale tak nebylo! Museli bychom pak znát přepočet mezi intenzitou signálu a koncentrací dané látky, který bychom stanovili kalibrací. Matematicky je tento problém rozebrán v boxu níže.

Nejdřív kalibrace, pak kinetika

Často předpokládáme, že signál měřené veličiny (označme I) je přímo úměrný koncentraci určité složky reakční směsi (opět pro jednoduchost předpokládejme, že jde o reaktant v přeměně A ⟶ P), tj. že platí

$$I = \alpha c_\mathrm{A}$$

a hledáme parametry rychlostní rovnice

$$v = -\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = k c_\mathrm{A}^n$$

Časovou derivaci signálu I pak zapíšeme jako

$$\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}t} = \alpha \frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = -\alpha k c_\mathrm{A}^n = -\alpha k \left(\frac{I}{\alpha}\right)^n = -\alpha^{1-n} k I^n$$

Označíme-li nyní $k_\mathrm{exp} = \alpha^{1-n} k$, pak časovou závislost signálu I můžeme zapsat ve formálně stejném tvaru jako samotnou rychlostní rovnici

$$-\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}t} = k_\mathrm{exp} I^n$$

Parametry k_exp, n pak můžeme hledat pomocí integrovaných rychlostních rovnic, protože jsou formálně shodné (takto jsme ostatně postupovali i v Příkladu 4.1). Výsledkem tohoto postupu je však stanovení konstanty k_exp, nikoli rychlostní konstanty k, která vystupuje v rychlostní rovnici. Abychom mohli k_exp přepočítat na k, musíme znát hodnotu konstanty α, kterou stanovíme kalibrací za stejných podmínek jako při samotném kinetickém experimentu. Všimněme si nicméně, že pro $n = 1$ platí $k_\mathrm{exp} = k$. Pokud tedy spolehlivě víme, že je reakce prvního řádu a zajímá nás pouze rychlostní konstanta (např. studujeme její teplotní závislost), pak skutečně nemusíme kalibrační experiment (tj. stanovení α) provádět. Při stanovení rychlostní konstanty reakce neznámého řádu je ale kalibrace obecně nezbytná.

Ještě dodejme, že obecněji je vztah mezi signálem a koncentrací reaktantu A dán rovnicí

$$I = \alpha c_\mathrm{A} - I_\infty$$

kde I_∞ je hodnota signálu, kterou bychom naměřili při 100% stupni přeměny (tj. formálně v čase $t \to \infty$, kdy $c_\mathrm{A} = 0$). Tato hodnota může být při použití některých metod nenulová (např. polarimetrie, konduktometrie aj.). Experimentálně ji zjistíme např. měřením po velmi dlouhé době od počátku experimentu, nebo při zvýšené teplotě (která urychlí dosažení času, v němž bude přibližně $I \approx I_\infty$).

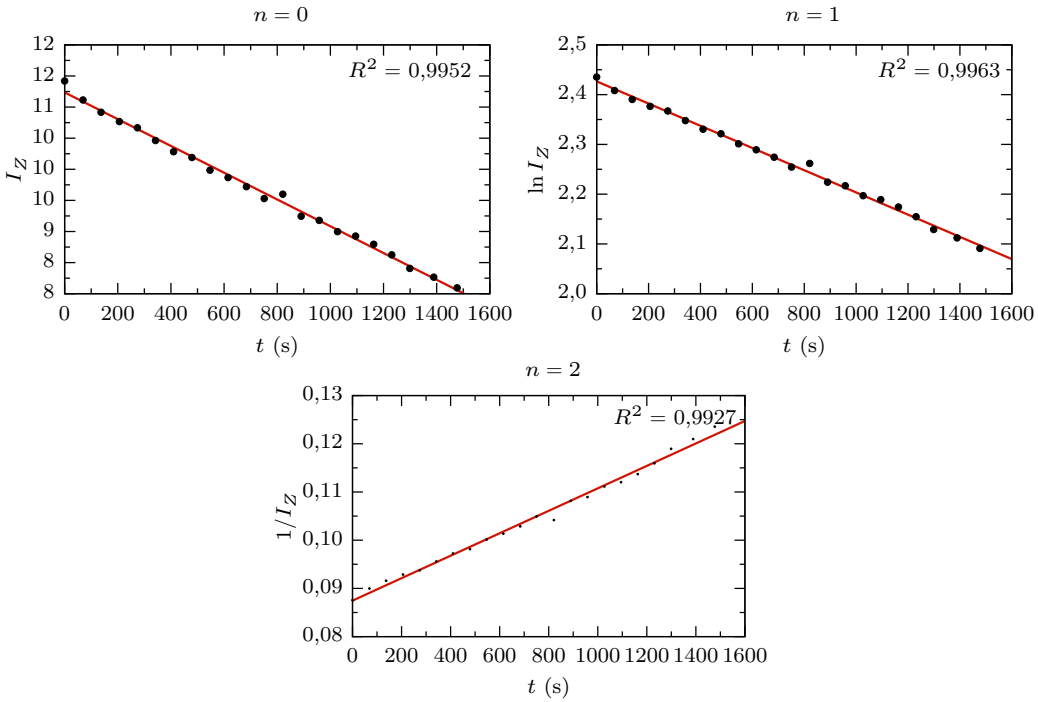
V předchozím příkladu jsme zpracovávali data z experimentu, který byl proměřen do dostatečného stupně přeměny. To je důležitá podmínka, kterou musíme při měření ve vsádkovém reaktoru splnit (nejedná-li se o metodu počátečních rychlostí, viz dále). Ukažme si, jak by dopadlo zpracování dat z předchozího příkladu, kdybychom experiment ukončili dříve.

Příklad 4.2

Zadání: Zpracujte integrální metodou data z předchozího příkladu za předpokladu, že experiment ukončíme už po 1500 s.

Řešení:

Znázorníme opět výnosy pro $n = 0, 1, 2$ pomocí vhodně transformovaných dat (viz předchozí příklad). Nyní získáváme tři výnosy, které jsou všechny „rozumně“ lineární, jak můžeme usoudit od oka i z hodnot koeficientu determinace (R^2).



Obr. 4.5: Fitování časové závislosti intenzity ^{19}F-NMR signálu linearizovanými formami integrovaných rychlostních rovnic (pro $n = 0, 1, 2$) pro přeměnu typu A $\longrightarrow$ P, v případě, že by byl experiment předčasně ukončen (při stupni přeměny 30 %).

Mohli bychom samozřejmě zkoušet i další reakční řády, ale nikam bychom se neposunuli. Potíž je v tom, že v čase $t = 1477$ s dosáhne stupeň přeměny teprve 30 %, což pro stanovení kinetických parametrů nestačí (matematicky věc zdůvodníme v boxu níže). Ačkoli požadovaný stupeň přeměny v kinetickém experimentu závisí na konkrétní reakci, užívaným empirickým pravidlem je alespoň 60 %.

Proč nestačí nízký stupeň přeměny?

Odpověď najdeme přímo v rovnici pro časovou závislost koncentrace látky A (4.2). Nahradíme-li funkci na pravé straně jejím Taylorovým rozvojem v okolí bodu $t = 0$, získáme

$$c_\mathrm{A} = [c_\mathrm{A0}^{1-n} + (n-1)kt]^{1/(1-n)} \approx c_\mathrm{A0} - c_\mathrm{A0}^{n} kt + \frac{1}{2} c_\mathrm{A0}^{2n-1} n k^2 t^2 + \mathcal{O}(t^3)$$

Vidíme, že pro malá t (a tedy malé stupně přeměny) bude tato funkce přibližně lineární (a vždy klesající), bez ohledu na hodnotu reakčního řádu n (bude se pouze mírně měnit směrnice této závislosti). Teprve při delších časech se začnou uplatňovat členy vyšších řádů, které už na hodnotách n závisejí podstatně (vidíme, že např. pro $n = 0$ jsou všechny členy s mocninou t vyšší než 1 rovny nule, jak bychom očekávali).

4.2.2 Metoda poločasů

Alternativní způsob zpracování kinetických dat (zatím opět pro přeměnu A $\longrightarrow$ P) přináší vztah mezi poločasem reakce a počáteční koncentrací. Takový vztah můžeme odvodit pro obecné n, vyjdeme-li z integrované rychlostní rovnice (4.2). Poločas reakce $\tau_{1/2}$ je doba, za kterou koncentrace látky A klesne na poloviční hodnoty, tj. čas $\tau_{1/2}$ splňuje podmínku

$$\frac{c_{\mathrm{A}0}}{2} = [c_{\mathrm{A}0}^{1-n} + (n-1)k\tau_{1/2}]^{1/(1-n)}$$

odkud

$$\boxed{\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k} c_0^{1-n}} \tag{4.3}$$

Můžeme si všimnout, že pouze pro $n = 1$ poločas reakce na počáteční koncentraci nezávisí, v ostatních případech poločas s počáteční koncentrací klesá ($n > 1$), nebo roste ($n < 1$). Pokud tedy změříme reakční poločas pro dvě a více počátečních koncentrací, můžeme vztah (4.3) využít k fitování získaných dat. Hovoříme o **metodě poločasů** (obecně o metodě **zlomkového času**, neboť zcela analogicky můžeme analyzovat čas, za který klesne počáteční koncentrace na třetinu, čtvrtinu apod.).

Můžeme opět postupovat buď přímo (nelineární regresí), nebo data nejprve linearizovat. V druhém případě je výhodné zavést pomocnou konstantu k'

$$k' = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k}$$

a vztah (4.3) přepsat do tvaru

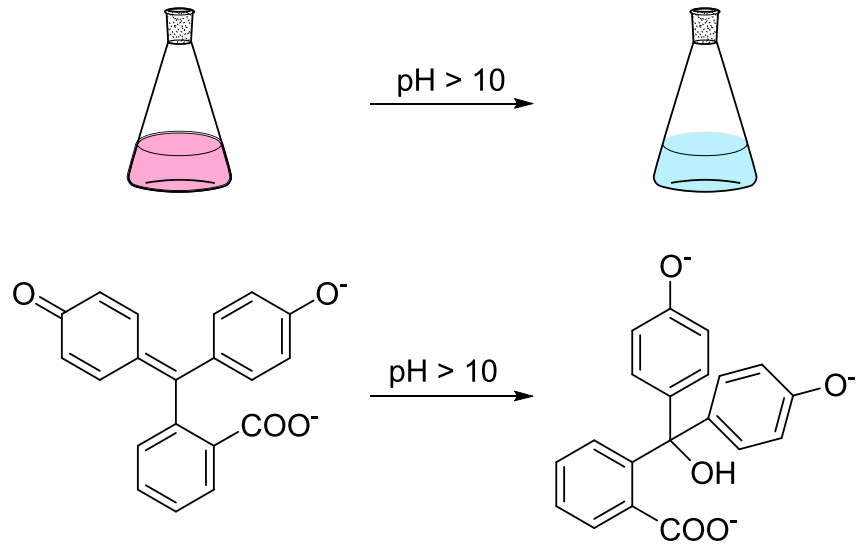
$$\ln \tau_{1/2} = \ln k' + (1-n) \ln c_0 \tag{4.4}$$

Získaná data $(c_0, \tau_{1/2})$ tedy transformujeme do tvaru $(\ln c_0, \ln \tau_{1/2})$ a ze směrnice výnosu pak určíme reakční řád a z úseku konstantu k', z níž následně vypočteme rychlostní konstantu k.

Mohlo by se zdát, že k analýze dat metodou poločasů potřebujeme provést sérii nezávislých experimentů s různými počátečními koncentracemi reaktantu. Ve skutečnosti však můžeme k přibližnému určení kinetických parametrů využít i data získaná s pouze jedinou počáteční koncentrací! Analyzujeme získanou závislost (t_i, c_i) a hledáme vždy takový čas, za který klesne koncentrace na polovinu z předchozí hodnoty. Tímto způsobem získáme opět sadu dat $(c_0, \tau_{1/2})$. Tento postup nicméně zpřísňuje naše nároky na stupeň přeměny dosažený při měření. Abychom totiž z jedné sady dat (t_i, c_i) určili aspoň dvě hodnoty poločasů, musí koncentrace výchozí látky klesnout aspoň na 25 %, tj. stupeň přeměny musí být nejméně 75 %. Např. experiment z Příkladů 4.1 a 4.2 tuto podmínku nesplňuje. Ukažme si proto použití metody poločasů jako pomocného nástroje k odhadu kinetických parametrů na jiném příkladu.

Příklad 4.3

Zadání: Fenolftalein při pH vyšším než 10 ztrácí své fialové zbarvení. Tuto reakci můžeme monitorovat měřením časové závislosti absorbance při 550 nm.

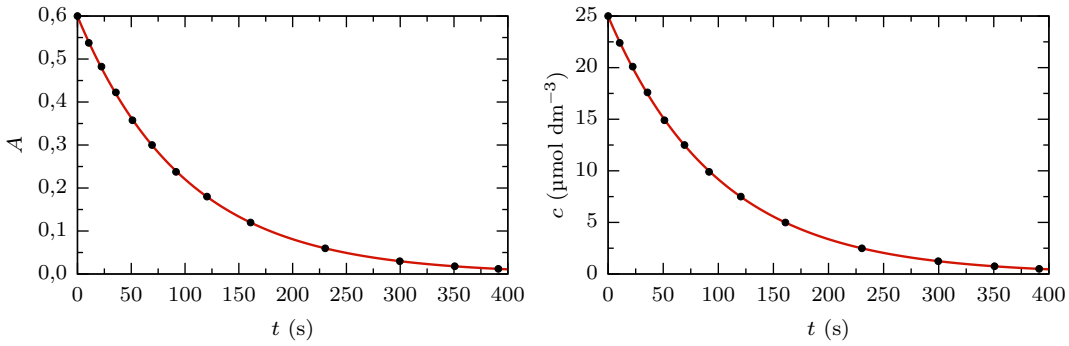


Reakci jsme prováděli v kyvetě o rozměru 1 cm při teplotě 25 °C a pH = 12. Ve vybraných časech jsme získali následující hodnoty absorbancí při 550 nm.

t (s)	A
0	0,600
10,5	0,538
22,3	0,482
35,7	0,422
51,1	0,358
69,3	0,300
91,6	0,238
120,4	0,180
160,9	0,120
230,3	0,060
299,6	0,030
350,7	0,018
391,2	0,012

Jaký reakční řád a rychlostní konstanta odpovídá tomuto rozkladu fenolftaleinu, použijeme-li ke zpracování dat metodu poločasů? Molární absorpční koeficient fenolftaleinu při 550 nm je $2{,}4 \cdot 10^4$ dm^3 mol^{-1} cm^{-1}.

Řešení: Časová závislost absorbance je znázorněna na Obr. 4.6 vlevo. Absorbance v jednotlivých časech můžeme přepočítat na koncentrace pomocí Lambertova–Beerova zákona, získaný graf je znázorněn na Obr. 4.6 vpravo (hodnoty koncentrací jsou uvedeny v tabulce níže).

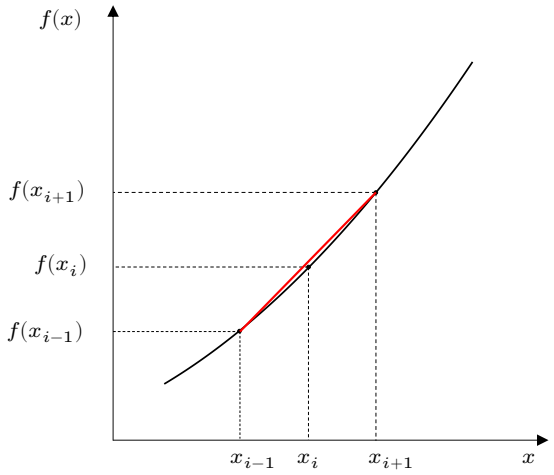


Obr. 4.6: Časový průběh absorbance při 550 nm (vlevo) a odpovídající koncentrace fenolftaleinu (vpravo) při kinetickém studiu odbarvování fenolftaleinu.

t (s)	c (μmol · dm^{-3})
0	25,0
10,5	22,5
22,3	20,0
35,7	17,5
51,1	15,0
69,3	12,5
91,6	10,0
120,4	7,5
160,9	5,0
230,3	2,5
299,6	1,3
350,7	0,8
391,2	0,5

Počáteční koncentrace fenolftaleinu je $25{,}0 \cdot 10^{-6}$ mol dm^{-3}. Z tabulky vidíme, že tato koncentrace klesne na polovinu (tj. na $12{,}5 \cdot 10^{-6}$ mol dm^{-3}) za čas 69,3 s. Nyní můžeme položit za počáteční koncentraci hodnotu $12{,}5 \cdot 10^{-6}$ mol dm^{-3} a ptát se, za jak dlouho klesne tato koncentrace na polovinu, tj. na $6{,}25 \cdot 10^{-6}$ mol dm^{-3}. Takový čas přímo v tabulce nemáme, ale zřejmě leží „někde“ mezi 120,4 a 160,9 s. K odhadu tohoto času můžeme využít např. lineární interpolaci, při níž odhadujeme funkční hodnotu $f(x_i)$ na základě funkčních hodnot $f(x_{i+1})$ a $f(x_{i-1})$ jako (viz Obr. 4.7):

$$f(x_i) \approx f(x_{i-1}) + \frac{f(x_{i+1}) - f(x_{i-1})}{x_{i+1} - x_{i-1}}(x_i - x_{i-1})$$



Obr. 4.7: Vysvětlení vztahu pro lineární interpolaci.

Čas, za který koncentrace dosáhne hodnoty $6{,}25 \cdot 10^{-6}$ mol dm^{-3}, tedy odhadneme vztahem

$$\begin{aligned} t_{\text{mezi}} &= t_i + \frac{t_{i+1} - t_i}{c_{i+1} - c_i}(c_{\text{mezi}} - c_i) = \\ &= 120{,}4\ \text{s} + \frac{(160{,}9 - 120{,}4)\ \text{s}}{(5{,}0 - 7{,}5) \cdot 10^{-6}\ \text{mol dm}^{-3}} \cdot (6{,}25 - 7{,}5) \cdot 10^{-6}\ \text{mol dm}^{-3} = 140{,}6\ \text{s} \end{aligned}$$

Za „počáteční“ koncentraci jsme nyní položili hodnotu, kterou jsme naměřili po 69,3 s od počátku experimentu, poločas pro tuto koncentraci tedy vypočteme odečtením této hodnoty

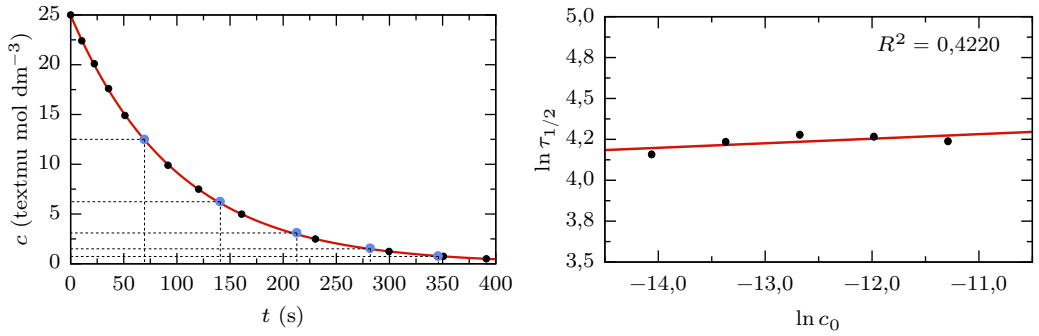
$$\tau_{1/2} = (140{,}6 - 69{,}3)\ \text{s} = 71{,}3\ \text{s}$$

Nyní se můžeme ptát, za jak dlouho klesne koncentrace na poloviční hodnotu z $6{,}25 \cdot 10^{-6}$ mol dm^{-3}, tj. na $3{,}13 \cdot 10^{-6}$ mol dm^{-3}, a získat další hodnotu poločasu. Opakováním

tohoto postupu získáme celkem pět hodnot reakčních poločasů pro pět různých počátečních koncentrací, jak ukazuje Obr. 4.8 vlevo (hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce).

c_0 (μmol · dm^{-3})	$\tau_{1/2}$ (s)
25,00	69,3
12,50	71,3
6,25	72,1
3,13	69,0
1,56	63,9

Vidíme, že poločas reakce se s počáteční koncentrací prakticky nemění (kolísá kolem střední hodnoty), zřejmě se tedy jedná o reakci prvního řádu. K současnému odhadu parametrů k, n můžeme využít linearizovaný výnos (rovnice (4.4), Obr. 4.8 vpravo), z jehož směrnice určíme reakční řád $n = 0{,}97 \approx 1$ a rychlostní konstantu $6{,}987 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}. Přímým fitováním exponenciální funkce (tj. integrované rychlostní rovnice pro kinetiku 1. řádu) bychom získali o něco větší hodnotu rychlostní konstanty ($10{,}07 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}), což svědčí o přibližné povaze metody poločasů.



Obr. 4.8: Odhad reakčních poločasů z časového průběhu koncentrace fenolftaleinu (vlevo), linearizovaný výnos získaných dat (vpravo) podle rovnice (4.4).

4.2.3 Diferenciální metoda

Poslední alternativou k oběma předešlým postupům je **diferenciální metoda** (popř. **rychlostní metoda**), při níž pracujeme s diferenciálními tvary rychlostních rovnic. Myšlenka této metody je přímočará – jestliže reakční rychlost přeměny A ⟶ P závisí na koncentraci látky A vztahem

$$v = k c_{\mathrm{A}}^{n}$$

pak platí

$$\ln v = \ln k + n \ln c_{\mathrm{A}}$$

a vynesením dat ($\ln c_{\mathrm{A}}$, $\ln v$) můžeme získat jak reakční řád (ze směrnice výnosu), tak rychlostní konstantu (z jeho úseku). Potíž je v tom, že výsledkem dosud uvažovaných experimentů není tabulka (c_i, v_i), ale (t_i, c_i). Diferenciální metodu tedy můžeme ke zpracování takových dat použít jedině tak, že v jednotlivých časech hodnoty rychlostí odhadneme. Protože

$$v = -\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t},$$

odhad rychlosti v daném čase budeme hledat numerickou derivací. Mohlo by nás napadnout, že derivaci koncentrace v daném čase t_i nejsnáze vypočítáme jako

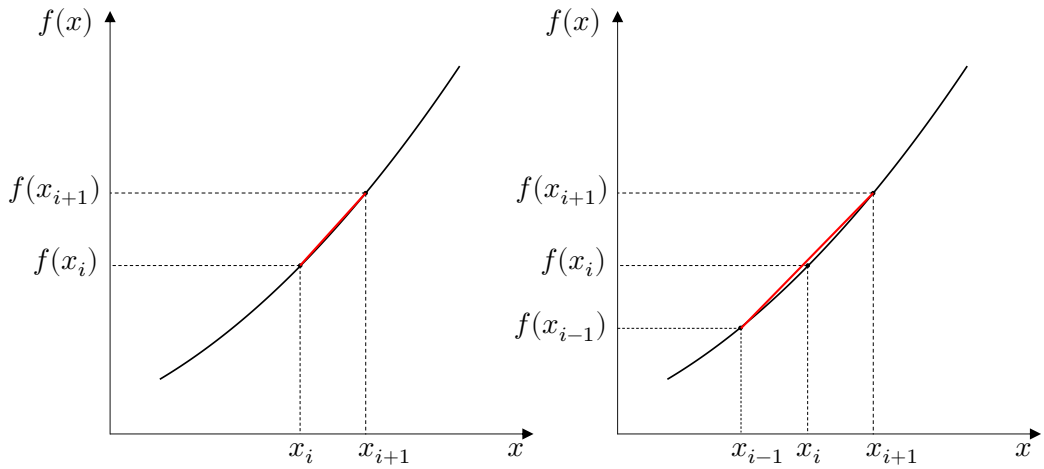
$$v(t_i) \approx -\frac{c_{i+1} - c_i}{t_{i+1} - t_i}$$

tj. pomocí koncentrace v následujícím bodě. Ukazuje se však, že přesnější odhad získáme, použijeme-li dvojici sousedních bodů (rozdíl mezi oběma možnostmi je ilustrován na Obr. 4.9, matematický pohled je podán v boxíku níže)

$$v(t_i) \approx -\frac{c_{i+1} - c_{i-1}}{t_{i+1} - t_{i-1}}$$

přičemž pro první bod ($i = 0$) můžeme použít

$$v(t_i) \approx -\frac{-c_{i+2} + 4c_{i+1} - 3c_i}{t_{i+2} - t_i}$$



$$f'(x_i) \approx \frac{f(x_{i+1}) - f(x_i)}{x_{i+1} - x_i} \qquad f'(x_i) \approx \frac{f(x_{i+1}) - f(x_{i-1})}{x_{i+1} - x_{i-1}}$$

Obr. 4.9: Výpočet numerické derivace pomocí vztahu s chybou 1. řádu (vlevo) a 2. řádu (vpravo).

Jak derivovat tabulku dat?

Z matematiky jsme zvyklí počítat derivace funkcí zadaných analytickým předpisem. V chemické kinetice (a mnohde jinde) se však setkáváme se situací, kdy takový předpis neznáme a musíme si vystačit s tabulkou bodů. Předpokládejme, že známe hodnoty funkce $f(x)$ v ekvidistantních bodech $x_0, x_0 + \Delta x, x_0 + 2\Delta x, \ldots$ Návod k výpočtu derivace funkce ve zvoleném bodě x_i nám dává Taylorův rozvoj v okolí tohoto bodu

$$f(x_i + \Delta x) = f(x_i) + f'(x_i)\Delta x + \mathcal{O}[(\Delta x)^2]$$

Zápis $\mathcal{O}[(\Delta x)^2]$ vyjadřuje, že řád chyby vzniklé zanedbáním zbylých členů nebude větší než $(\Delta x)^2$ (uvědomme si, že Δx je malé číslo, $(\Delta x)^2$ je tedy ještě menší!). Pokud členy schované ve výrazu $\mathcal{O}[(\Delta x)^2]$ zanedbáme, říkáme, že výsledný vztah pro numerickou derivaci je prvého řádu (zatímco výše uvedený vztah platil přesně, následující vztah je přibližný)

$$f(x_i + \Delta x) \approx f(x_i) + f'(x_i)\Delta x$$

Zapišme si nyní Taylorův rozvoj v bodě $x_i + \Delta x$ i $x_i - \Delta x$ a tentokrát až do 2. řádu

$$f(x_i + \Delta x) = f(x_i) + f'(x_i)\Delta x + \frac{1}{2}f''(\Delta x)^2 + \mathcal{O}[(\Delta x)^3]$$
$$f(x_i - \Delta x) = f(x_i) - f'(x_i)\Delta x + \frac{1}{2}f''(\Delta x)^2 + \mathcal{O}[(\Delta x)^3]$$

Členy vyšších řádů jsme nyní zahrnuli do členu $\mathcal{O}[(\Delta x)^3]$. Pokud tyto rovnice od sebe odečteme, získáme

$$f'(x_i) = \frac{f(x_i + \Delta x) - f(x_i - \Delta x)}{2\Delta x} + \mathcal{O}[(\Delta x)^3]$$

Člen s $(\Delta x)^2$ se odečetl, zbyl až člen $\mathcal{O}[(\Delta x)^3]$, který bude jistě menší než $\mathcal{O}[(\Delta x)^2]$. To je ale zajímavý výsledek! Zjišťujeme, že pokud derivaci v bodě x_i vypočteme pomocí vztahu druhého řádu

$$f'(x_i) \approx \frac{f(x_i + \Delta x) - f(x_i - \Delta x)}{2\Delta x}$$

dopustíme se menší chyby než pomocí vztahu řádu prvého. Musíme však znát funkční hodnotu nejen v bodě $f(x_i + \Delta x)$, ale také $f(x_i - \Delta x)$. Pokud hodnotu v bodě $x_i - \Delta x$ neznáme, můžeme naopak využít bodu $x_i + 2\Delta x$. Platí

$$f(x_i + 2\Delta x) = f(x_i) + 2f'(x_i)\Delta x + 2f''(x_i)(\Delta x)^2 + \mathcal{O}[(\Delta x)^3]$$

Pokud nyní sečteme rovnice

$$\begin{aligned} -f(x_i + 2\Delta x) &= -f(x_i) - 2f'(x_i)\Delta x - 2f''(x_i)(\Delta x)^2 + \mathcal{O}[(\Delta x)^3] \\ 4f(x_i + \Delta x) &= 4f(x_i) + 4f'(x_i)\Delta x + 2f''(x_i)(\Delta x)^2 + \mathcal{O}[(\Delta x)^3] \\ -3f(x_i) &= -3f(x_i) \end{aligned}$$

získáme vztah 2. řádu

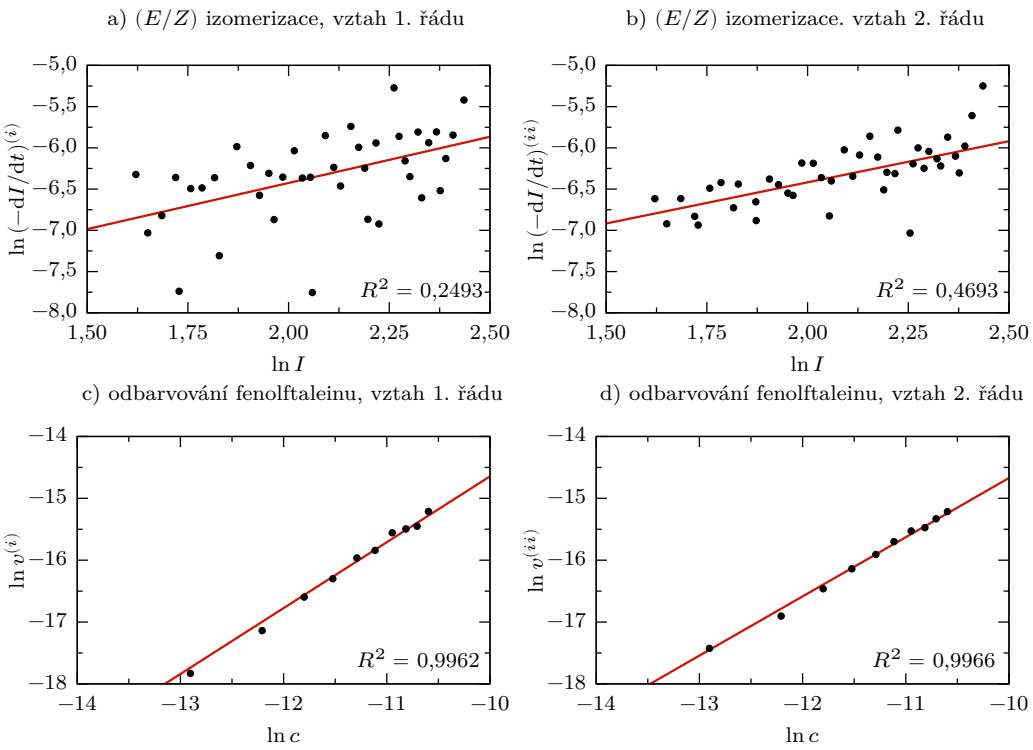
$$f'(x_i) = \frac{-f(x_i + 2\Delta x) + 4f(x_i + \Delta x) - 3f(x_i)}{2\Delta x} + \mathcal{O}[(\Delta x)^3]$$

Takto bychom si mohli s Taylorovými rozvoji hrát dále. Derivaci v daném bodě $f(x_i)$ můžeme zpřesňovat zahrnováním stále většího počtu bodů, popř. můžeme odvodit analogické vztahy pro derivace vyšších řádů. Vadou na kráse tohoto postupu je náš úvodní předpoklad, že body, v nichž známe funkční hodnoty, jsou ekvidistantní. Tento předpoklad bohužel mnohdy není splněn, naše závěry získané z Taylorových rozvojů tak platí pouze přibližně. Existují nicméně alternativní postupy numerické derivace, které nevyžadují konstantní vzdálenost mezi jednotlivými body. Příkladem je interpolace dat polynonem (např. Lagrangeovým) a jeho následná (už analytická) derivace.

Příklad 4.4

Zadání: Zpracujte data z Příkladu 4.1 (izomerizace fluorovaného azobenzenu monitorovaná pomocí ^{19}F-NMR) a z Příkladu 4.3 (odbarvování fenolftaleinu monitorované spektrofotometricky) pomocí diferenciální metody.

Řešení: V obou případech musíme nejprve získaná experimentální data převést na data typu (c_i, v_i), resp. $(I_i, -\mathrm{d}I_i/\mathrm{d}t)$ v případě NMR experimentu. Na Obr. 4.10 je pro tato data srovnáno využití vztahu pro numerickou derivaci s chybou 1. řádu (a, c) a s chybou 2. řádu (b, d).



Obr. 4.10: Zpracování dat z Příkladů 4.1 (a, b) a 4.2 (c, d) diferenciální metodou s využitím různých vztahů pro numerickou derivaci.

Vidíme, že o něco lepší výsledky získáme použitím vztahu 2. řádu. V případě experimentu NMR (Příklad 4.1) má linearizovnaý výnos rovnici

$$y = 0{,}9978x - 8{,}413$$

Směrnice odpovídá přímo reakčnímu řádu, $n = 0{,}9978 \approx 1$, rychlostní konstantu pak vypočteme z úseku přímky $k = \mathrm{e}^{-8{,}413}\ \mathrm{s}^{-1} = 2{,}22 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{s}^{-1}$, což je hodnota podobná té, kterou jsme získali pomocí integrální metody ($2{,}26 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{s}^{-1}$). V případě reakce odbarvování fenolftaleinu je linearizovaný výnos popsán rovnicí

$$y = 0{,}9570x - 5{,}101$$

tj. reakce je opět prvého řádu a rychlostní konstanta je $6{,}09 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{s}^{-1}$, která je o něco nižší než rychlostní konstanta určená integrální metodou ($10{,}07 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{s}^{-1}$).

Diferenciální metoda tedy při zpracování dat typu (t_i, c_i) tedy poskytuje spíše pomocný nástroj k odhadu kinetických parametrů (podobně jako metoda poločasů). Síla diferenciální metody se nicméně projeví u odlišného typu experimentů, které se označují jako **metoda počátečních rychlostí** (*initial rates method*). Při těchto experimentech stanovujeme reakční rychlost v časech blízkých počátku, dokud se složení reakční směsi změní pouze málo. Pokud uvažujeme naši oblíbenou přeměnu A ⟶ P, pak měříme závislost (t_i, c_i) pro několik různých počátečních koncentrací látky A. Pro každou z těchto koncentrací c_0 pak vypočítáme směrnici tečny ke křivce $c(t)$ v jejím počátku (opět numerickou derivací), a získáme tak tabulku bodů (c_0, v_0). Tu analyzujeme pomocí výše uvedené rovnice

$$\ln v_0 = \ln k + n \ln c_0$$

Výhodou metody počátečních rychlostí je skutečnost, že počáteční koncentraci látky A máme typicky určenou poměrně přesně (na základě postupu přípravy reakční směsi). Mimoto je tato metoda užitečná

i pro studium reakcí se složitějším mechanismem. Pokud bychom totiž měřili závislost (t_i, c_i) např. u reakce s inhibujícím meziproduktem, pak bychom v různých koncentračních intervalech pozorovali odlišný průběh závislosti, a tedy také různé hodnoty k, n. Při metodě počátečních rychlostí se tedy zaměřujeme na nízké stupně přeměny, při nichž lze koncentraci (mezi)produktů zanedbat. Proto je tato metoda zvláště důležitá např. v analýze enzymově katalyzovaných reakcí, jak si podrobněji ukážeme v kapitole 10.

4.3 Metody zpracování dat: složitější případy

Zatím jsme se stále omezovali na případ přeměny typu $\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{P}$, tj. s jedinou výchozí látkou. Pokud bychom se chtěli zabývat např. přeměnou $\mathrm{A} + \mathrm{B} \longrightarrow \mathrm{P}$ a předpokládali rychlostní rovnici ve tvaru $v = kc_\mathrm{A}^\alpha c_\mathrm{B}^\beta$, máme několik možností. Můžeme při experimentu použít stejné počáteční koncentrace obou látek, čímž situaci převedeme na předchozí případ ($v = kc^{\alpha+\beta}$) a data pak zpracujeme vlastně stejnými postupy jako dosud. Takto ovšem zjistíme pouze celkový reakční řád $\alpha + \beta$. Pokud bychom zvolili počáteční koncentrace obou reaktantů různé, museli bychom naše známé postupy zpracování dat upravit tak, abychom určili parametry α, β i k. To je v principu možné, matematicky se však problém stává poněkud složitějším. Situaci si ale můžeme usnadnit vhodným návrhem experimentu. V praxi se setkáváme izolační metodou a metodou počátečních rychlostí.

4.3.1 Izolační metoda

Tento experiment obvykle spočívá v tom, že všechny reaktanty s výjimkou jediného použijeme ve velkém přebytku. Spotřebu těchto reaktantů během experimentu můžeme zanedbat a předpokládat, že se v čase mění koncentrace pouze toho reaktantu, který v přebytku není. Vliv koncentrace tohoto reaktantu na reakční rychlost jsme tímto postupem „izolovali“ od vlivu reaktantů ostatních, hovoříme proto o (Ostwaldově) **izolační metodě** (s tímto postupem jsme se vlastně už setkali při diskuzi komplexních reakčních schémat v kapitole 3). V případě přeměny $\mathrm{A} + \mathrm{B} \longrightarrow \mathrm{P}$ můžeme např. použít přebytek látky B a rychlostní rovnici pak zjednodušit

$$v = kc_\mathrm{A}^\alpha c_\mathrm{B}^\beta \approx kc_\mathrm{A}^\alpha c_{\mathrm{B}0}^\beta = k'_\mathrm{A} c_\mathrm{A}^\alpha$$

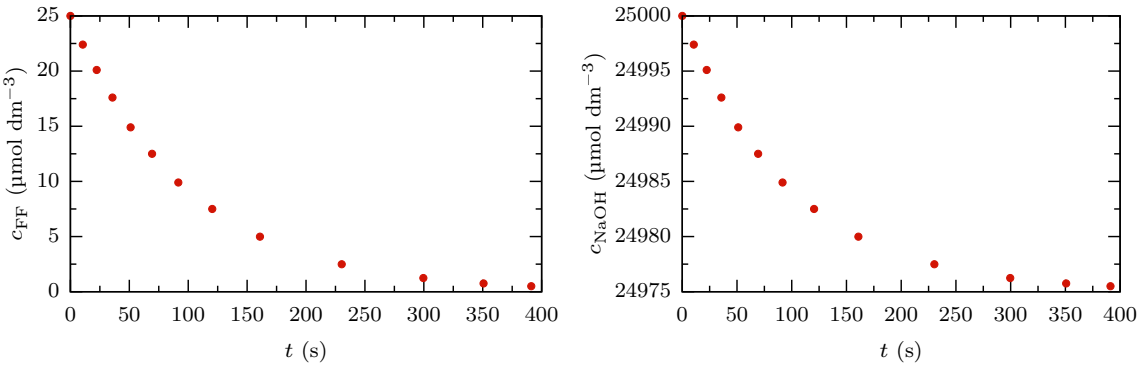
tj. počáteční koncentraci látky B jsme zahrnuli do nové rychlostní konstanty k'_A, kterou spolu s dílčím reakčním řádem α můžeme určit nám známými postupy. Pokud pak provedeme podobný experiment s nadbytkem látky A, získáme naopak

$$v = v = kc_\mathrm{A}^\alpha c_\mathrm{B}^\beta \approx kc_{\mathrm{A}0}^\alpha c_\mathrm{B}^\beta = k'_\mathrm{B} c_\mathrm{B}^\beta$$

Využití izolační metody jsme si vlastně ukázali už dříve, jen jsme tuto skutečnost dosud zatajovali. Odbarvování fenolftaleinu v bazickém prostředí (Příklad 4.2) je totiž ve skutečnosti přeměnou typu $\mathrm{A} + \mathrm{B} \longrightarrow \mathrm{P}$, jedná se o reakci fenolftaleinu s hydroxidovými ionty. Tyto ionty jsou nicméně oproti fenolftaleinu ve velkém přebytku, proto jsme v Příkladu 4.2 hledali pouze reakční řád vůči fenolftaleinu (vypočtená rychlostní konstanta v sobě nicméně obsahovala počáteční koncentraci iontů OH^-, která v daném experimentu byla 1000násobná oproti počáteční koncentraci fenolftaleinu). Časový vývoj koncentrací fenolftaleinu a iontů OH^- při uvedeném měření ukazuje Obr. 4.11.

Zatímco fenolftalein je během experimentu spotřebován z 98 %, koncentrace hydroxidu klesne od počátku experimentu o méně než 0,1 %. Tuto změnu lze zřejmě skutečně zanedbat a považovat tak koncentraci iontů OH^- za součást rychlostní konstanty

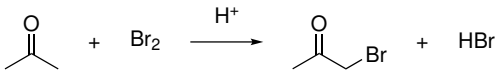
$$v = kc_\mathrm{FF}^\alpha c_{\mathrm{OH}^-}^\beta \approx k_\mathrm{FF} c_\mathrm{FF}^\alpha$$



Obr. 4.11: Časový vývoj koncentrace fenolftaleinu (vlevo) a hydroxidových iontů (vpravo) v experimentu z Příkladu 4.2. Relativní změna koncentrace NaOH je během experimentu zanedbatelná vůči relativní změně koncentrace fenolftaleinu.

přičemž právě konstantu k_{FF} a reakční řád α jsme hledali v Příkladu 4.2. Určili jsme, že $\alpha = 1$, tj. odbarvování fenolftaleinu je reakcí prvého řádu vůči fenolftaleinu. Celkově je pak reakce „pseudoprvního řádu“, neboť reakční řád iontů OH^- je *v daném experimentu* nulový. Pokud bychom chtěli stanovit reakční řád vůči iontům OH^-, provedli bychom naopak experiment s nadbytkem fenolftaleinu (museli bychom ovšem navrhnout jiný způsob analýzy, neboť absorbance roztoku by se v tomto případě prakticky neměnila).

Izolační metodou jsme schopni analyzovat reakce s libovolným počtem reaktantů, nebo např. reakce katalyzované, pokud předpokládáme, že rychlostní rovnici můžeme stále zapsat ve tvaru součinu mocnin ($v = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma$ apod.). Například pro bromaci acetonu



bychom mohli navrhnout rychlostní rovnici ve tvaru

$$v = kc_{Ac}^\alpha c_{Br_2}^\beta c_{H^+}^\gamma$$

a pomocí izolační metody bychom zjistili, že reakční řády vůči jednotlivým složkám jsou $\alpha = 1$, $\beta = 0$, $\gamma = 1$. Rovnice ovšem platí pouze v určitém koncentračním rozsahu, neboť při nízkých koncentracích bromu je jeho dílčí reakční řád 1. Tato zjištění naznačují, že reakce probíhá komplexním mechanismem, v dalším kroku je tedy nutné podat návrh tohoto mechanismu a např. potvrdit přítomnost navržených meziproduktů (viz kapitolu 6). Analýzu komplexních reakčních mechanismů nám dále usnadňuje již zmíněná metoda počátečních rychlostí.

4.3.2 Metoda počátečních rychlostí

Využití metody počátečních rychlostí pro případ přeměny A ⟶ P jsme si ukázali v kapitole 4.2.3. Stejnou metodu však můžeme využít i ke studiu složitějších reakcí, nejen s větším počtem reaktantů, ale také např. reakcí katalyzovaných. V přeměně

$$A + B \xrightarrow{C} P + Q$$

slouží látka C jako katalyzátor, můžeme tedy očekávat, že její koncentrace bude obsažena i v rychlostní rovnici. Pokud budeme předpokládat tvar rychlostní rovnice

$$v = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma$$

můžeme v principu využít izolační metodu, kdy použijeme všechny reaktanty s výjimkou jediného ve velkém přebytku (viz sekce 4.3.1). Z mnoha důvodů však může být žádoucí omezit se pouze na počáteční fázi reakce (stupeň přeměny nepřesáhne 5–10 %). Rychlostní rovnici nyní můžeme formálně zapsat jako

$$v_0 = \lim_{t\to 0} v = k c_{\mathrm{A}0}^{\alpha} c_{\mathrm{B}0}^{\beta} c_{\mathrm{C}0}^{\gamma} = \text{konst.}$$

tj. lze předpokládat, že je reakční rychlost konstantní a koncentrace všech reaktantů ubývá lineárně s časem. Tuto rychlost změříme pro několik různých počátečních koncentrací látky A (při těchto experimentech přitom neměníme počáteční koncentrace látek B a C, které však nyní *nemusí* být výrazně větší než $c_{\mathrm{A}0}$). Výsledkem této série experimentů jsou body $(c_{\mathrm{A}0}, v_0)$, která můžeme znázornit linearizovaným výnosem

$$\ln v_0 = \ln k_{\mathrm{A}} + \alpha \ln c_{\mathrm{A}0}$$

Ze směrnice tohoto výnosu pak přímo určíme reakční řád α. Zároveň můžeme určit rychlostní konstantu k, která je s konstantou k_{A} spojena vztahem

$$k_{\mathrm{A}} = k c_{\mathrm{B}0}^{\beta} c_{\mathrm{C}0}^{\gamma}$$

tj. při jejím výpočtu využijeme počáteční koncentrace $c_{\mathrm{B}0}, c_{\mathrm{C}0}$, které jsou ve všech experimentech stejné (viz výše).

Zcela analogicky můžeme určit reakční řády β a γ. Provedeme opět sérii měření počáteční rychlosti při různých počátečních koncentracích látky B (resp. C), přičemž počáteční koncentrace ostatních látek jsou v dané sérii experimentů stejné. Použijeme pak výnosy

$$\ln v_0 = \ln k_{\mathrm{B}} + \beta \ln c_{\mathrm{B}0}$$
$$\ln v_0 = \ln k_{\mathrm{C}} + \beta \ln c_{\mathrm{C}0}$$

kde opět

$$k_{\mathrm{B}} = k c_{\mathrm{A}0}^{\alpha} c_{\mathrm{C}0}^{\gamma}$$
$$k_{\mathrm{C}} = k c_{\mathrm{A}0}^{\alpha} c_{\mathrm{B}0}^{\beta}$$

Ze tří sérií experimentů $(c_{\mathrm{A}0}, v_0)$, $(c_{\mathrm{B}0}, v_0)$, $(c_{\mathrm{C}0}, v_0)$ tak postupně určíme reakční řády α, β, γ a získáme tři nezávislé výsledky pro rychlostní konstantu k.

Příklad 4.5

Zadání: 1,4-dioxan obsažený v průmyslových odpadních vodách lze odstranit oxidací peroxodisíranem draselným (reakce probíhá se stechiometrií 1:1) katalyzovanou dusičnanem stříbrným. Při teplotě 303,15 K jsme změřili počáteční rychlosti reakce (stanovením množství nezreagovaného peroxodisíranu) při různých počátečních koncentracích výchozích látek (D = 1,4-dioxan, S = $K_2S_2O_8$)

c_{D} (mmol dm^{-3})	c_{S} (mmol dm^{-3})	v_0 (mmol dm^{-3} min^{-1})
0,0100	2,50	$1{,}661 \cdot 10^{-2}$
0,0100	5,10	$3{,}380 \cdot 10^{-2}$
0,0050	13,8	$9{,}200 \cdot 10^{-2}$
0,0110	13,8	$9{,}201 \cdot 10^{-2}$

Vzorek odpadní vody obsahuje 40,00 µg dm^{-3} dioxanu. K dekontaminaci použijeme roztok peroxodisíranu o počáteční koncentraci $5 \cdot 10^{-6}$ mol dm^{-3}. Za jak dlouho klesne koncentrace dioxanu na vyhláškou povolenou hodnotu, 0,35 µg dm^{-3}?

Řešení: V tabulce vidíme, že dvojnásobné zvýšení koncentrace peroxodisíranu způsobí dvojnásobné zvýšení počáteční rychlosti, zatímco s koncentrací dioxanu se reakční rychlost nemění.

Rychlostní rovnice má tedy tvar

$$v = kc_{\mathrm{S}}$$

přičemž rychlostní konstantu můžeme odhadnout z prvních dvou řádků tabulky

$$k_1 = \frac{v_1}{c_{\mathrm{S1}}} = \frac{1{,}661 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{mmol\ dm^{-3}\ min^{-1}}}{2{,}50\ \mathrm{mmol\ dm^{-3}}} = 6{,}644 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{min^{-1}}$$

$$k_2 = \frac{v_2}{c_{\mathrm{S2}}} = \frac{3{,}380 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{mmol\ dm^{-3}\ min^{-1}}}{5{,}10\ \mathrm{mmol\ dm^{-3}}} = 6{,}627 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{min^{-1}}$$

tj. průměrná hodnota je $k = 6{,}636 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{min^{-1}}$. Během reakce má koncentrace dioxanu klesnout o

$$\Delta c = \frac{(40{,}00 - 0{,}35) \cdot 10^{-6}\ \mathrm{g\ dm^{-3}}}{88{,}11\ \mathrm{g\ mol^{-1}}} = 4{,}50 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$$

Koncentrace peroxodisíranu klesne o stejnou hodnotu. Protože tento pokles je exponenciální (kinetika prvého řádu), platí pro hledaný čas t

$$c_{\mathrm{S0}} - \Delta c_{\mathrm{S}} = c_{\mathrm{S0}} \mathrm{e}^{-kt}$$

odkud

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{c_{\mathrm{S0}}}{c_{\mathrm{S0}} - \Delta c_{\mathrm{S}}} = \frac{1}{6{,}636 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{min^{-1}}} \cdot \ln \frac{5 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}}{(5 \cdot 10^{-6} - 4{,}50 \cdot 10^{-7})\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}} = 14{,}2\ \mathrm{min}$$

5 Měření kinetiky rychlých reakcí

Chemická kinetika začínala studiemi reakcí, které trvaly „rozumně dlouho“, řekněme v řádech desítek sekund až jednotek dnů. Zajímavé chemické reakce se ale mohou odehrávat na časových škálách podstatně odlišnějších. Většinu času se v této kapitole zaměříme na **velmi rychlé reakce**, kde rozvoj chemické kinetiky stimulovaly technologické objevy v mikroelektronice, laserových technologiích či třeba ve statických spektroskopiích jako je nukleární magnetická rezonance (NMR). Problémem z pohledu experimentátora jsou ale i **extrémně pomalé reakce**. Představme si, že chceme změřit třeba rychlost racemizace aminokyselin. Takováto rychlost je zajímavá třeba pro archeology, neboť dle poměru D-a L-formy aminokyselin mohou určit stáří nejrůznějších mrtvol. Rychlostní konstanty ale odpovídají stovkám let, což je typicky příliš dlouhá doba pro výzkumný projekt. Máme pak dvě možnosti. Buď máme k dispozici analytické nástroje natolik citlivé, že jsme schopni kinetická data získat i z relativně krátkého času. Alternativě můžeme reakci provádět za vyšší teploty nebo při odlišném pH a provést extrapolaci – k tomu je ale třeba znát reakční mechanismus.

Příklad 5.1

Zadání: Příkladem extrémně dlouhého kinetického děje je také rozpad izotopu ^{209}Bi, o němž se dlouho soudilo, že je to nejtěžší známý stabilní izotop. Až velmi precizní měření (*Nature* **422**, 876–878 (2003)) ukázala, že jde o α zářič s poločasem rozpadu $2{,}01 \cdot 10^{19}$ let (přičemž vesmír vznikl teprve před $13 \cdot 10^9$ lety!).

$$^{209}_{83}\mathrm{Bi} \longrightarrow {}^{205}_{81}\mathrm{Tl} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$$

Kolik α částic vyletí z 1 g isotopu ^{209}Bi za jeden týden?
Řešení: Úbytek počtu jader ΔN za daný čas můžeme popsat podobně jako kinetiku chemické reakce 1. řádu (viz kapitolu 2)

$$\Delta N = N - N_0 = N_0(1 - \mathrm{e}^{-kt})$$

přičemž vzhledem k velmi malé hodnotě součinu kt se jistě nedopustíme velké chyby, omezíme-li se pouze na první člen Taylorova rozvoje

$$\Delta N = N_0[1 - (1 - kt)] = N_0 kt$$

Rychlostní konstantu můžeme vyjádřit z poločasu rozpadu (uvažujeme, že rok má přibližně 52 týdnů)

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{\ln 2}{2{,}01 \cdot 10^{19}\ \text{let}} = 3{,}45 \cdot 10^{-20}\ \text{let}^{-1} = 6{,}63 \cdot 10^{-20}\ \text{týdnů}^{-1}$$

Počet jader na počátku experimentu je dán vztahem

$$N_0 = \frac{m_0}{M} = \frac{1\ \text{g}}{208{,}98\ \text{g mol}^{-1}} = 2{,}88 \cdot 10^{21}$$

Za jeden týden se tedy uvolní

$$\Delta N = 2{,}88 \cdot 10^{21} \cdot 6{,}63 \cdot 10^{-20}\ \text{týdnů}^{-1} \cdot 1\ \text{týden} = 1{,}9\ \alpha\ \text{částic}$$

> *Poznámka:* Tento příklad ukazuje, že u některých průlomových fyzikálních objevů skutečně není rčení „trpělivost růže přináší“ prázdnou frází. Potíž se sledováním rozpadu isotopu ^{209}Bi však není jen v jeho extrémní vzácnosti, ale také v samotné detekci vyletujících α částic, které mají velmi nízkou energii. Tento problém se podařilo roku 2003 vyřešit pomocí tzv. scintilačních bolometrů. Základem těchto detektorů je speciální krystal ($Bi_4Ge_3O_{12}$, „BGO“), jehož interakce s dopadající α částicí vyvolá změnu teploty a světelný signál. Aby byl detektor dostatečně citlivý i na nízkoenergetické α částice, je třeba pracovat při velmi nízkých teplotách (zde 100 mK).

Často jsme také postaveni před otázku, jak studovat **reakce reaktivních částic**. Nemůžeme si je typicky připravit dopředu, abychom s nimi pak smícháním s jiným reaktantem iniciovali reakci. Reaktivní částice je nutné připravit **in situ**.

V následujícím textu budeme řešit otázku, jak měřit rychlost velmi rychlých reakcí. Pro bimolekulární reakce v plynné fázi se nejrychlejší reakce objevují v časových škálách mikrosekund, což je čas nutný na difúzi reagujících částic v homogenním roztoku. Monomolekulární reakce, například fotoizomerizace molekul či přenos protonu v excitovaném stavu, se může odehrávat podstatně rychleji, až v jednotkách femtosekund. Budeme přitom čelit dvěma problémům:

- **Jak monitorovat průběh reakce v čase?** Možná překvapivě jde o v zásadě vyřešenou otázku. Fyzikové se naučili ovládat světlo s časovým rozlišením, které je pro chemika více než dostačující, v současné době je možné sledovat reakce pomocí pulzů o časové šířce malých desítek femtosekund. Monitorování i velmi rychlých reakcí je tak možné prostřednictvím nejrůznějších spektroskopií.
- **Jak smísit reaktanty a iniciovat reakci?** Směšování reaktantů vypadá jako triviální problém, ale ve skutečnosti právě zde je většinou hlavní omezení. Ukazuje se, že i zde nám často pomáhají kouzla se světelnými pulzy.

5.1 Století chemické kinetiky: Hon k nejkratším časům

Příběh chemické kinetiky je utvářen technologiemi, které se objevovaly v jiných oblastech chemie, fyziky a inženýrství. Začněme stručným pohledem o vývoji experimentálních metod používaných k pozorování a měření velmi rychlých chemických reakcí. Představené experimentální metody si pak detailněji popíšeme v následujících oddílech a podrobněji rozebereme jejich fungování.

Prvotní měření rychlosti chemických reakcí probíhala, jak si studenti mohou vyzkoušet v základních laboratořích fyzikální chemie, jednoduchým způsobem pomocí **vsádkového reaktoru** (sekce 4.1). V termostatované lázni o stanovené teplotě se co možná nejrychleji smíchaly reaktanty a spustily se stopky. Po daných časových intervalech pak byly odebírány vzorky reakční směsi, reakce byla zastavena nebo zpomalena např. prudkým ochlazením a následně byla změřena koncentrace látky, například titrací, elektrochemicky (v dnešní době pak třeba pomocí NMR spektroskopie). Tímto postupem by se nám podařilo měřit průběh reakce maximálně s rozlišením v řádech desítek či jednotek sekund, jsme-li dostatečně zruční. Instrumentace popsaného postupu se samozřejmě zlepšovala třeba měřením koncentrací přímo v reakční směsi, ale přesnost byla stále ovlivněna procesem smíchání reaktantů ve vsádkovém reaktoru. Tímto způsobem se až do počátku 20. století měřili reakce probíhající v řádech desítek sekund nebo delší, reakce probíhající rychleji však zůstávaly mimo experimentální dosah.

První průlom přišel v roce 1923, kdy H. Hartridge a F. J. W. Roughton přišli s technikou **průtočných reaktorů** (sekce 5.2), se kterými se jim podařilo pokořit hranici sekundy a měřit reakce s rozlišením v řádu desítek milisekund. V roce 1940 vylepšil metodu průtočných reaktorů B. Chance pomocí **zastavení toku**, čímž dosáhl rozlišení jednotek milisekund.

Další skok dopředu přišel kolem roku 1950, kdy Ronald G. W. Norish společně s Georgem Proterem v Anglii vyvinuly metodu **zábleskové fotolýzy** (sekce 5.4), s níž se dostali až na mikrosekundovou škálu (10^{-6} s). Na ně navázal v Německu Manfred Eigen s **relaxačními metodami** (sekce 5.3), který se ve svých měřeních přiblížil nanosekundovému (10^{-9} s) rozlišení. Za svůj objev byli v roce 1967 Norish a Porter společně s Eigenem odměněni Nobelovou cenou za chemii. V té stejné době byla vynalezena i technika ***shock tubes*** (sekce 5.7), která dosahovala podobného časového rozlišení.

Další revoluce byla nastartována v roce 1960 konstrukcí prvního laseru a rozvojem laserových technologií, které umožnily tvorbu velmi krátkých laserových pulsů: délky v řádech nanosekund bylo dosaženo v roce 1961 pomocí techniky *Q-switching*, pikosekund (10^{-12} s) pomocí metody *mode-locking*u v roce 1966 a v roce 1987 se dosáhlo až na pulz dlouhý 6 femtosekund (10^{-15} s). To stimulovalo práci Ahmeda Zewaila a dalších, kteří v 80. letech provedli první měření rychlosti reakce (fotochemické) na femtosekundové škále pomocí techniky **časově rozlišené spektroskopie** (sekce 5.5) se zpožděným pulzem. Konkrétně se jednalo o měření fotochemické disociace

$$\mathrm{ICN} \xrightarrow{h\nu} \mathrm{I} + \mathrm{CN} \tag{5.1}$$

v roce 1985, kterou ve skupině Ahmeda Zewaila zachytili s rozlišením 400 femtosekund. Následovalo měření fotodisociace iodidu sodného, kde se v čase sledoval přímý rozpad chemické vazby mezi sodíkem a jódem po excitaci, což nastartovalo obor zvaný femtochemie. Tím jsme se dostali na nejkratší časové škály, které si můžeme v chemii představit, jelikož jsme schopni přímo sledovat vibrace vazeb v molekulách, jejich rozpad a tvorbu. Za svůj objev byl v roce 1999 Ahmed Zewail odměněn Nobelovou cenou za chemii.

Vývoj se však nezastavil a se zlepšením laserové technologie a instrumentace se jsem na přelomu tisíciletí vstoupili do rozlišení attosekundového (10^{-18} s) – v současnosti (rok 2024) je nejkratším zaznamenaným pulzem v Guinessově knize rekordů 43 attosekund dlouhý laserový vytvořený v roce 2017 na ETH v Curychu.[1] Na attosekundové časové škále už můžeme měřit pohyb elektronů (nebo lépe elektronové hustoty) v atomech a molekulách a sledovat třeba přenos náboje napříč molekulou mezi funkčními skupinami. Za attosekundové experimenty dostali v roce 2023 Nobelovu cenu za fyziku Pierre Agostini, Ferenc Krausz a Anne L'Huillier.

Z našeho náhledu do historie je zřejmé, že chemická kinetika byla a stále je dynamicky se vyvíjející obor, který nejen přinesl řadu Nobelových cen, a její techniky se stále používají v nejmodernějších experiment jak v laboratořích, tak na několik kilometrů dlouhých urychlovačích generujících laserové pulzy pomocí volných elektronů.

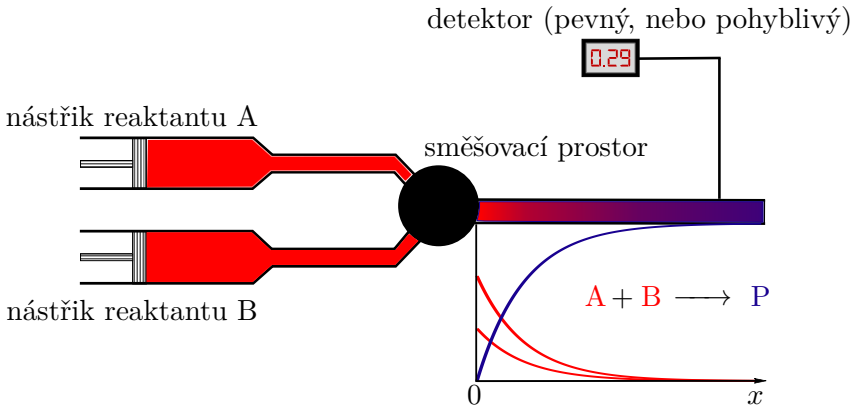
5.2 Průtočné systémy

První posun na cestě k rychlejším chemickým reakcím přinesly průtočné systémy. Základem jejich úspěchu bylo podstatně rychlejší smísení reaktantů, než jakého bylo možné dosáhnout pomocí vsádkového reaktoru. První úspěch v této oblasti je spojen se jmény H. Hartridge a F. J. W. Roughtona, kteří roku 1923 navrhli tzv. metodu kontinuálního toku (*continuous-flow*) a využili ji ke studiu kinetiky vazby kyslíku na hemoglobin. Původní metody (kontinuálního a zrychleného toku, sekce 5.2.1) však vyžadovaly extrémní množství reaktantů. Význam průtočných metod se proto rozšířil zejména díky tzv. metodě zastaveného toku vyvinuté v 50. letech B. Chancem a Q. Gibsonem (sekce 5.2.2). Dnes se s průtočnými reaktory a zejména jejich kaskádami setkáváme i v chemických technologiích.

[1] Pulz se pohybuje v rentgenové oblasti elektromagnetického záření. Nejkratším pulzem ve viditelné oblasti je dle Guinessovy knihy rekordů pulz o délce 380 attosekund dosažený v roce 2016 na Institutu Kvantové Optiky Maxe Plancka v Garchingu, Německo.

5.2.1 Metoda kontinuálního toku, metoda zrychleného toku

Průběh experimentu v průtočném reaktoru je schématicky znázorněn na Obr. 5.1. Reakci zahájíme současným dávkováním reaktantů A, B pod tlakem do směšovacího prostoru. V tomto malém prostoru dojde k jejich rychlému smísení a výsledná směs je pak vytlačována do trubky o určitém průřezu, která plní funkci samotného reaktoru. Při proudění směsi reaktorem současně dochází k přeměně reaktantů na produkty. Podél reaktoru se tak plynule mění složení směsi, které můžeme sledovat pomocí vhodného detektoru (např. spektrofotometrického, konduktometrického, viz dále). Koncentrace jednotlivých složek c_i v průtočných reaktorech tedy měříme v závislosti na vzdálenosti od počátečního bodu trubky x (Obr. 5.1), přičemž počátku reakce ($t = 0$) odpovídá bod $x = 0$ na výstupu ze směšovacího prostoru.



Obr. 5.1: Schéma průtočného reaktoru s kontinuálním tokem (v případě pohyblivého detektoru), popř. zrychleným tokem (v případě pevného detektoru).

Reakční čas t je tak při měření v průtočných reaktorech nahrazen vzdáleností x, kterou reakční směs za daný čas urazí. Při konstantní rychlosti proudění směsi u platí

$$x = ut = \frac{Q_V}{S}t$$

kde Q_V je objemový průtok kapaliny a S průřez reaktoru. Pokud by se např. časový vývoj koncentrace reaktantu A řídil kinetikou 1. řádu (s rychlostní konstantou k)

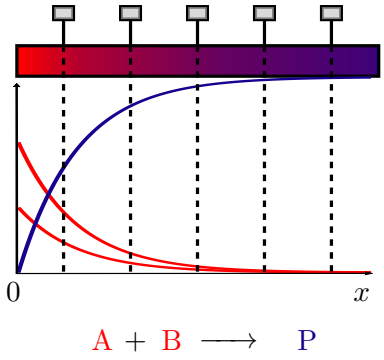
$$c_\mathrm{A}(t) = c_\mathrm{A0}\mathrm{e}^{-kt}$$

pak bychom závislost c_A na vzdálenosti x vyjádřili jako (odvození těchto vztahů je uvedeno v boxu níže)

$$c_\mathrm{A}(x) = c_\mathrm{A0}\mathrm{e}^{-\frac{k}{u}x} = c_\mathrm{A0}\mathrm{e}^{-\frac{kS}{Q_V}x}$$

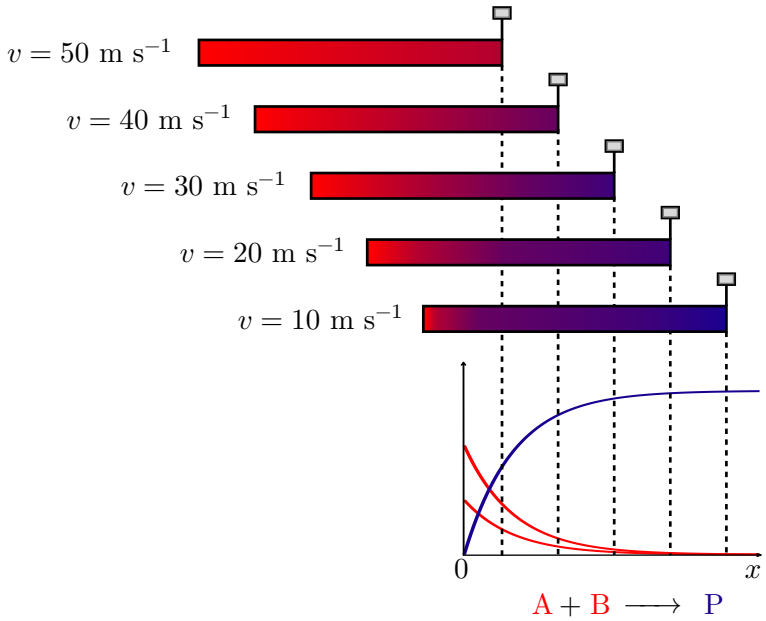
Data získaná v průtočném reaktoru tak můžeme zpracovávat identickými metodami jako při měření vsádkového reaktoru (viz kapitolu 4). V potřebných rovnicích pouze provedeme substituci $t \to \frac{x}{u}$. V metodě kontinuálního toku udržujeme rychlost proudění u konstantní a průběh reakce monitorujeme buď odebíráním vzorků v různých vzdálenostech v, nebo pomocí pohyblivého detektoru *in situ* (viz Obr. 5.2).

Z praktického hlediska však může být jednodušší udržovat detektor v pevné pozici (např. na konci reaktoru). V takovém případě je naopak potřeba při měření měnit rychlost proudění u, hovoříme proto o tzv. metodě zrychleného toku (*accelerated-flow*). Postup tohoto experimentu je znázorněn na Obr. 5.3. Provedeme první měření při určité (konstantní) rychlosti proudění a zaznamenáme hodnotu na detektoru, která se ustálí po dosažení stacionárního stavu. Následně rychlost proudění zvýšíme



Obr. 5.2: Získávání dat v průtočném reaktoru s kontinuálním tokem (lze odebírat vzorky v jednotlivých bodech reaktoru, nebo použít pohyblivý detektor *in situ*.

a po dosažení nového stacionárního stavu opět zaznamenáme novou hodnotu na detektoru. Při vyšší rychlosti proudění odpovídá stejná souřadnice x nižšímu reakčnímu času t (viz Obr. 5.3). Postupným zvyšováním rychlosti proudění tak opět zaznamenáme celý průběh reakce.



Obr. 5.3: Získávání dat v průtočném reaktoru se zrychleným tokem.

Běžné rozměry průtočných reaktorů jsou řádově 1 cm a používané průtokové rychlosti bývají nižší desítky m s^{-1}. Z těchto hodnot můžeme odhadnout časové rozlišení, kterého lze dosáhnout měřením v průtočném reaktoru

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{u} = \frac{1 \text{ cm}}{10 \text{ m s}^{-1}} = 1 \text{ ms}$$

V průtočných reaktorech tak můžeme studovat reakce odehrávající se na časových škálách milisekund a pomalejší. Z uvedeného vztahu je vidět, že jemnějšího rozlišení (menší Δt) bychom mohli docílit zvýšením průtokové rychlosti u. Potíž je v tom, že nad určitou hodnotou průtokové rychlosti by proudění tekutiny v reaktoru přešlo do turbulentního režimu (tuto kritickou hodnotu rychlosti můžeme odhadnout pomocí Reynoldsova čísla, viz box níže). Výsledkem měření by v tomto případě byla chaotická data.

Odvození: Bilance objemového elementu průtočného reaktoru

Proudění tekutiny trubkou o průřezu S popisujeme pomocí objemového průtoku Q_V, který definujeme vztahem

$$Q_V = \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}$$

Pokud tekutina proudí konstantní rychlostí u,[a] pak za čas $\mathrm{d}t$ urazí částice kapaliny vzdálenost $\mathrm{d}x = u\mathrm{d}t$. Odpovídající objem proteklé tekutiny je

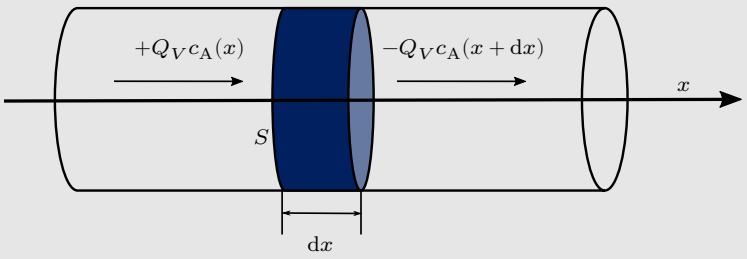
$$\mathrm{d}V = S\mathrm{d}x = Su\mathrm{d}t$$

objemový průtok tekutiny proudící konstantní rychlostí u je tak dán vztahem

$$Q_V = Su \tag{5.2}$$

Uvažujme nyní průtočný reaktor, v němž dochází k postupné spotřebě reaktantu A, tj. poklesu koncentrace c_A podél souřadnice x. Do objemového elementu tohoto reaktoru (viz Obr. 5.4) vstupuje směs o určité koncentraci $c_\mathrm{A}(x)$ a vystupuje z něj směs o (nižší) koncentraci $c_\mathrm{A}(x+\mathrm{d}x)$, protože část látky A se spotřebovala chemickou reakcí. Látka A je však do objemového elementu kontinuálně doplňována, po určité době se tak uvnitř objemového elementu ustaví stacionární stav. Změna látkového množství látky A za čas $\mathrm{d}t$ je tak dána třemi příspěvky, které se ve stacionárním stavu vzájemně kompenzují:

$$\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t}\right)_\text{vstup} + \left(\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t}\right)_\text{výstup} + \left(\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t}\right)_\text{reakce} \approx 0$$



Obr. 5.4: Látková bilance objemového elementu reaktoru s pístovým tokem.

Zapišme nyní vztahy pro jednotlivé příspěvky. Při objemovém průtoku Q_V vstupuje do objemového elementu $\mathrm{d}V$ za čas $\mathrm{d}t$ látkové množství látky A, které je dáno vztahem

$$\left(\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t}\right)_\text{vstup} = Q_V c_\mathrm{A}(x)$$

Analogicky pro látkové množství vystupující z tohoto objemového elementu platí vztah

$$\left(\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t}\right)_\text{výstup} = -Q_V c_\mathrm{A}(x+\mathrm{d}x)$$

Látkové množství látky A vytvořené za čas $\mathrm{d}t$ v objemovém elementu $\mathrm{d}V$ vyjádříme z definice reakční rychlosti v

$$v = \frac{1}{\nu_\mathrm{A}}\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} \implies \left(\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t}\right)_\text{reakce} = \nu_\mathrm{A} v\mathrm{d}V$$

Ve stacionárním stavu tak pro objemový element $\mathrm{d}V$ platí

$$Q_V c_\mathrm{A}(x) - Q_V c_\mathrm{A}(x+\mathrm{d}x) + \nu_\mathrm{A} v\mathrm{d}V = 0 \tag{5.3}$$

Objemový průtok Q_V nyní můžeme vyjádřit podle vztahu (5.2) a využít také toho, že pro velikost objemového elementu platí $\mathrm{d}V = S\mathrm{d}x$. Dosazením do podmínky (5.3) tak získáme

$$Su[c_\mathrm{A}(x) - c_\mathrm{A}(x + \mathrm{d}x)] + S\nu_\mathrm{A} v \mathrm{d}x = 0$$

tj. po úpravě

$$u\frac{c_\mathrm{A}(x) - c_\mathrm{A}(x + \mathrm{d}x)}{\mathrm{d}x} + \nu_\mathrm{A} v = 0$$

Zlomek na levé straně rovnice představuje záporně vzatou derivaci funkce $c_\mathrm{A}(x)$, tj. získáváme pro tuto funkci obyčejnou diferenciální rovnici

$$\boxed{u\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}(x)}{\mathrm{d}x} = \nu_\mathrm{A} v} \tag{5.4}$$

Například pro reakci A $\longrightarrow$ P řídící se kinetikou 1. řádu ($v = kc_\mathrm{A}$, $\nu_\mathrm{A} = -1$) získáváme rovnici

$$u\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}(x)}{\mathrm{d}x} = -kc_\mathrm{A}(x)$$

jejíž řešení má tvar

$$c_\mathrm{A}(x) = c_\mathrm{A}(0)\mathrm{e}^{-\frac{k}{u}x} = c_\mathrm{A}(0)\mathrm{e}^{-\frac{kS}{Q_V}x}$$

Tento tvar je formálně shodný se vztahem pro $c_\mathrm{A}(t)$ popisujícím časový vývoj látky A v případě kinetiky 1. řádu, označíme-li $x = ut$. Tato korespondence platí i v obecném případě, jak se lze přesvědčit provedením této substituce v obecné rovnici (5.4).

Poznámka V našem modelu jsme předpokládali ideální proudění tekutiny, při němž lze zanedbat difuzi látek ve směru souřadnice x, ale difuzi v kolmém směru jsme naopak předpokládali nekonečně rychlou (tj. objemový element $\mathrm{d}V$ se v našem modelu jako ideálně promíchávaný průtočný reaktor, viz dále). Chemicko-inženýrským slovníkem bychom řekli, že jsme modelovali průtočný reaktor s pístovým tokem. Tok tekutiny v reaktoru ve skutečnosti není pístový, ale laminární, tj. rychlostní pole kapaliny tvoří podél trubice parabolický profil. Nad určitou hodnotou průtokové rychlosti u se však proudění stává turbulentním. V takovém případě bychom měřením získali chaotická data, průtoková rychlost tak klade omezení na maximální rozlišení, kterého jsme schopni v průtokovém reaktoru dosáhnout (viz výše). Turbulentní proudění nastává v reaktoru kruhového průřezu (o průměru d) tehdy, je-li hodnota Reynoldsova čísla $\mathrm{Re} > 2300$, přičemž platí

$$\mathrm{Re} = \frac{ud\varrho}{\eta}$$

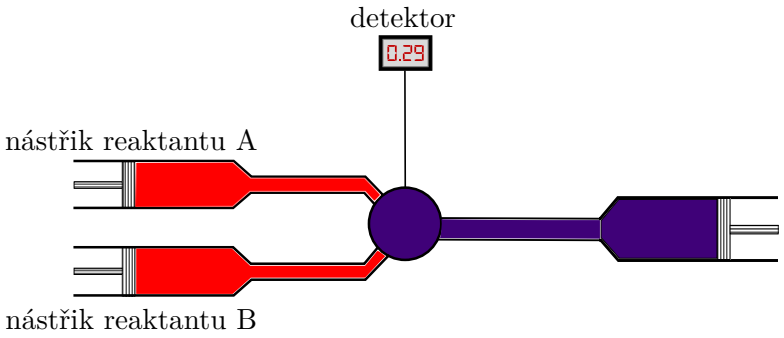
kde ϱ je hustota a η viskozita tekutiny při teplotě experimentu.

[a] Tímto předpokladem se dopouštíme újmy na obecnosti, úvahy pro nekonstantní rychlost by nicméně byly velmi obdobné.

5.2.2 Metoda zastaveného toku

Původní průtočné metody (kontinuálního a zrychleného toku) vyžadovaly enormní množství výchozích látek. Při studiu oxygenace hemoglobinu (při nichž byly průtokové metody původně vyvíjeny) tato skutečnost nepředstavovala zásadní problém, protože hemoglobin je snadno dostupný. Snížení spotřeby reaktantů se podařilo díky modifikaci původních průtočných systémů. Tuto modifikaci (tzv. metodu zastaveného toku, *stopped-flow*) představil v 50. letech B. Chance a Q. Gibson.

Podobně jako v původních průtočných metodách (sekce 5.2.1) jsou reaktanty nejprve temperovány v oddělených rezervoárech, odkud jsou rychle dávkovány do směšovací nádobky vybavené detektorem (viz Obr. 5.5). Tok reakční směsi je však nyní mechanicky *zastaven* a samotná reakce je tak iniciována uvnitř směšovací komůrky. Právě okamžik zastavení toku nyní představuje okamžik zahájení experimentu ($t = 0$). Uvnitř komůrky pak probíhá reakce, kterou monitorujeme pomocí vhodného detektoru (např. spektrofotometrického).



Obr. 5.5: Schéma průtočného reaktoru se zastaveným tokem.

Komůrka tak vlastně hraje roli vsádkového reaktoru, analogické je proto i zpracování získaných dat (4.1). Jediný rozdíl oproti vsádkovému reaktoru přináší metoda zastaveného toku ve výrazně rychlejším a efektivnějším smícháním reaktantům, které umožňuje studovat reakce s až milisekundovým časovým rozlišením. Díky nízkým nárokům na množství reaktantů tato metoda nalezla širší využití než původní metody (představené v sekci 5.2.1). Metodě zastaveného toku vděčíme za objasnění molekulárních mechanismů dějů založených na interakcích proteinů s ligandy (např. membránový transport, svalová kontrakce). Síla této metody spočívá v možnosti identifikovat meziprodukty s krátkou dobou života (např. přechodné konformační stavy proteinu), popř. v počáteční fázi reakce (tzv. prestacionární; tradiční metody enzymové kinetiky se naopak zaměřují na stacionární fázi – viz kapitolu 10).

Příklad 5.2

Příběh průtokových metod se začal psát při studiu oxygenace hemoglobinu. Metoda zastaveného toku pak o několik desetiletí později (*Biochemistry* **35**, *35*, 11293–11299 (1996)) stála také u vysvětlení mechanismu vazby hemu na apoprotein (tj. do struktury globinu, ale také cytochromů, katalas, peroxidas).

Bude zpracováno do úlohy: Díky metodě zastaveného toku bylo ukázano, že bez ohledu na konkrétní protein mají pro vazbu hemu rozhodující význam nespecifické hydrofobní interakce, které se vytvářejí uvnitř nepolární kavity ve struktuře proteinu. Menší význam má pak interakce hemového železa s proximálním histidinem a interakce porfyrinového kruhu s aminokyselinami tvořícími kavitu.

5.2.3 Ideálně promíchávaný průtočný reaktor

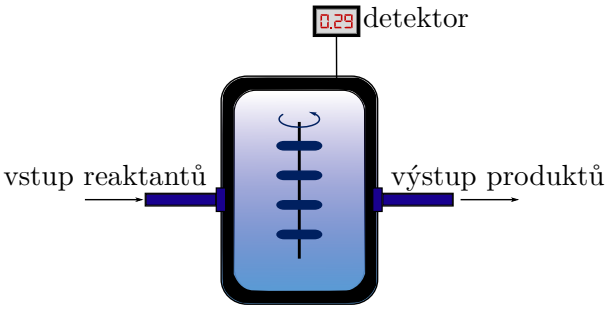
V chemicko-inženýrské literatuře by kapitola o průtočných systémech pravděpodobně začínala jiným typem reaktorů, a to tzv. průtočným ideálně míchaným reaktorem (CSTR, z angl. *continuous stirred tank reactor*). Toto zařízení je vlastně analogické vsádkovému reaktoru (Obr. 5.6), s tím rozdílem, že reaktanty jsou do něj kontinuální dodávány a produkty naopak kontinuálně odebírány. Po určité době se tak v reaktoru při daném (konstantním) objemovém toku ustaví stacionární stav, kdy se složení vystupující reakční směsi nemění. Díky ideálnímu míchání je také koncentrace všech složek neměnná v celém objemu reaktoru. V zařízení tohoto typu se získává mnoho důležitých produktů chemického

průmyslu (často v kaskádovém uspořádání, tj. výstup z jednoho reaktoru CSTR je vstupem do reaktoru dalšího atd.).

Z pohledu chemické kinetiky představuje CSTR další nástroj pro měření reakčních rychlostí. Pokud je látka A spotřebovávána reakcí $|\nu_\mathrm{A}|\,\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{P}$, pak se rychlost její spotřeby ustaví ve stacionárním stavu na hodnotě, která je dána vztahem (odvození uvádíme v boxu níže)

$$v = \frac{1}{\nu_\mathrm{A}} \frac{\Delta c_\mathrm{A}}{(V/Q_V)}$$

kde $\Delta c_\mathrm{A}0$ ($\Delta c_\mathrm{A}0 < 0,\ \nu_\mathrm{A} < 0$) je rozdíl koncentrací látky A na vstupu a na výstupu z reaktoru CSTR o objemu V (ve stacionárním stavu je Δc_A, a tedy i v konstantní). Pokud měření rychlosti opakujeme při různých vstupních koncentracích látky A, získáme sadu hodnot $v(\Delta c_\mathrm{A})$, jejichž zpracováním můžeme získat rychlostní konstantu reakce $|\nu_\mathrm{A}|\,\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{P}$. Tento postup je zvláštně vhodný pro měření metodou počátečních rychlostí.



Obr. 5.6: Schéma ideálně promíchávaného průtočného reaktoru.

Odvození: Bilance ideálně promíchávaného průtočného reaktoru

Uvažujme reaktor o objemu V, přičemž díky ideálnímu promíchávání můžeme předpokládat, že koncentrace všech složek se v celém prostoru reaktoru nemění. Průtočný reaktor o objemu V je tak vlastně makroskopickou analogií objemového elementu dV průtočného reaktoru s pístovým tokem (viz předchozí box). Analogická je proto také podmínka stacionárního stavu (viz rovnici 5.3), kterou nyní zapíšeme jako

$$Q_V c_{\mathrm{A,\ in}} - Q_V c_{\mathrm{A,\ out}} + \nu_\mathrm{A} v V = 0$$

kde $c_{\mathrm{A,\ in}}$ je koncentrace látky A na vstupu do reaktoru a $c_{\mathrm{A,\ out}}$ je její koncentrace na výstupu z reaktoru. Pro rozdíl těchto koncentrací tak platí vztah

$$\Delta c_\mathrm{A} = c_{\mathrm{A,\ out}} - c_{\mathrm{A,\ in}} = \nu_\mathrm{A} v \frac{V}{Q_V}$$

a pro reakční rychlost získáváme

$$v = \frac{1}{\nu_\mathrm{A}} \frac{\Delta c_\mathrm{A}}{(V/Q_V)} = \frac{1}{\nu_\mathrm{A}} \frac{\Delta c_\mathrm{A}}{\tau}$$

kde jsme označili

$$\tau = \frac{V}{Q_V}$$

jako tzv. kontaktní čas, neboť výraz V/Q_V odpovídá průměrné době, po kterou jsou reaktanty uvnitř reaktoru, a mohou tak spolu reagovat (jiným názvem této veličiny je střední doba zdržení).

5.3 Relaxační metody

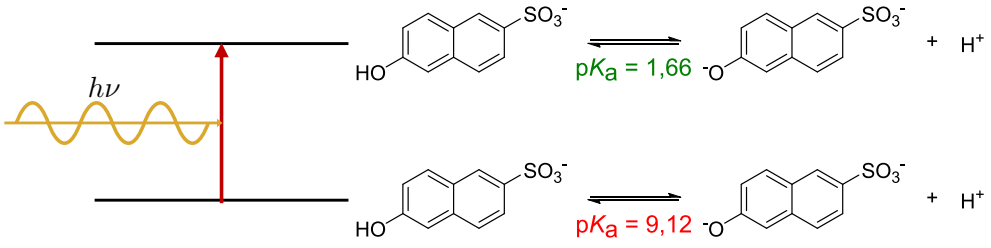
Relaxační metody přinesly v padesátých a šedesátých letech minulého století významný skok v dostupných časových škálách. Tehdejší vrchol experimentálních možností představovaly průtočné systémy (viz oddíl 5.2), díky nimž bylo možné studovat reakce na škálách milisekund. Nicméně například neutralizační reakce

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

byla v této době považována za „neměřitelně rychlou“, neboť (jak budeme rozebírat v kapitole 12) její rychlost je omezena prakticky pouze difuzí reagujících iontů. Díky teorii difuze bylo přitom již tehdy možné odhadnout, že neutralizace probíhá na časové škále 10^{-10}–10^{-11} s. Těžko by tak bylo možné zajistit dostatečně rychlé „smísení“ iontů H^+ a OH^-, aby šlo monitorovat jím vyvolanou neutralizační reakci.

Díky relaxačním metodám se podařilo překážku směšování reaktantů nikoli překonat, ale obejít. Základní myšlenka těchto metod spočívá v tom, že pokud je reakce velmi rychlá, pak reagující systém (při neměnných vnějších podmínkách) rychle dospěje do rovnovážného stavu. Pokud tedy začneme s rovnovážnou směsí o určitém složení a v čase $t = 0$ provedeme *prudkou změnu* podmínek (např. teploty), pak tato směs velmi rychle dospěje do nového rovnovážného stavu s novým složením. Vývoj od původního rovnovážného stavu do nového můžeme opět monitorovat pomocí vhodné veličiny, která je na závislá na složení reakční směsi (např. vodivosti, absorbance, intenzity fluorescence).

Průlom v této oblasti přinesl německý chemik Manfred Eigen, který k vyvolání prudké změny teploty používal nejprve ultrazvuk, pak výboj kondenzátoru nabitého na vysoké napětí. Za otevření cesty ke studiu velmi rychlých reakcí získal Nobelovu cenu[2] spolu s Ronaldem Norrishem a Georgem Porterem (viz oddíl 5.4). Rychlou změnu teploty dnes můžeme vyvolat pomocí laserových pulsů, díky nimž se hranice časových škál dostupných relaxačními metodami posouvají až k 10^{-10} s. Vychýlení systému z rovnovážného stavu můžeme vyvolat také skokovou změnou tlaku, nebo např. pH. Prudkých změn pH v reakční směsi dosahujeme pomocí látek, které mají významně odlišné acidobazické vlastnosti v základním a excitovaném stavu (tzv. fotokyseliny). Např. disociační konstanta 6-hydroxynaftalen-2-sulfonové kyseliny v základním stavu je $pK_a = 9{,}12$ a ve stavu excitovaném $pK_a = 1{,}66$. Ozáříme-li původně rovnovážný roztok obsahující reakční směs a fotokyselinu laserovým pulsem, dosáhneme rychlé změny pH v systému, díky níž iniciujeme studovanou reakci (viz Obr. 5.7).



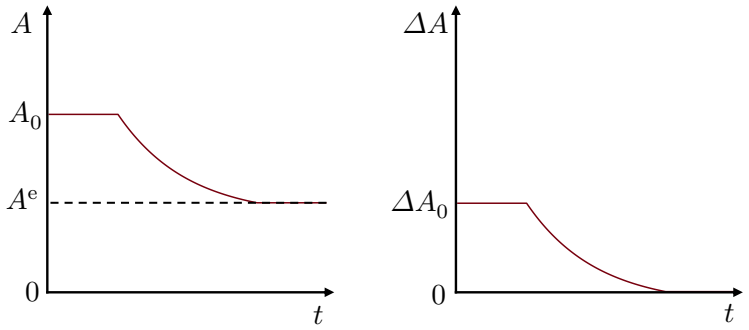
Obr. 5.7: Excitací 6-hydroxynaftalen-2-sulfonové kyseliny laserovým pulsem významně zvýšíme její disociační konstantu, čímž dosáhneme prudkého snížení pH v systému. Touto změnou můžeme iniciovat chemickou reakci a sledovat relaxaci do nového rovnovážného stavu.

Schématicky je průběh relaxačního experimentu znázorněn na Obr. 5.8a. Měřená veličina A se mění z hodnoty odpovídající původní rovnováze (A_0) na hodnotu odpovídající nové rovnováze (A^e). Tento

[2] Eigen ve své nobelovské přednášce přirovnává řádový rozdíl mezi tehdy dostupnými časovými škálami (10^{-3} s) a časovou škálou neutralizační reakce ($\approx 10^{-11}$ s) k rozdílu mezi jednou sekundou a dobou doktorského studia (která takto možná poněkud optimisticky vychází na přibližně 3 roky).

graf můžeme „posunout do nuly“ tím, že zavedeme veličinu ΔA popisující aktuální odchylku veličiny A od rovnovážné hodnoty A^{e} (graf její závislosti na čase popisuje Obr. 5.8b).

$$\Delta A = A - A^{\mathrm{e}}$$

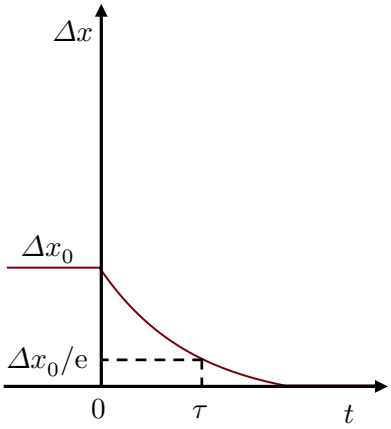


Obr. 5.8: a) Časový vývoj veličiny A od původní rovnovážné hodnoty (A_0) do nové rovnovážné hodnoty (A^{e}), b) časový vývoj odchylky veličiny A (ΔA) od nové rovnovážné hodnoty.

Z časového vývoje veličiny $\Delta A(t)$ můžeme získat rychlostní konstanty studované chemické reakce. Protože veličina A je úměrná rozsahu reakce (přepočet stanovíme pomocí kalibračního experimentu), můžeme pomocí $\Delta A(t)$ vyjádřit odchylku koncentrace vybrané složky od její rovnovážné hodnoty, kterou označíme $\Delta x(t)$. Tato odchylka klesá exponenciálně do nulové hodnoty, a to pro *libovolné* reakční schéma. Obecný zápis této závislosti má tvar

$$\boxed{\Delta x = \Delta x_0 \mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau}}} \tag{5.5}$$

kde τ označuje tzv. relaxační čas, který získáme fitováním závislosti $\Delta x(t)$ na experimentální data (relaxační čas odpovídá době, za který klesne $\Delta x(t)$ na 1/e násobek počáteční hodnoty, viz Obr. 5.9).



Obr. 5.9: Časový vývoj odchylky od nového rovnovážného složení Δx. V čase τ (relaxační čas) klesne tato odchylka na 1/e násobek počáteční hodnoty.

Relaxační čas lze vždy vyjádřit pomocí rychlostních konstant studovaného reakčního schématu. Ze znalosti relaxačního času (a rovnovážných konstant, viz dále) tak můžeme rychlostní konstanty dopočítat. Postup si ozřejmíme na případu dvou protisměrných reakcí prvého řádu

$$\mathrm{A} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}$$

Pod A, B si můžeme představit např. *cis-*/*trans*-izomery, mezi nimiž se rychle ustavuje rovnováha.[3] Roztok dané látky o určité teplotě obsahuje rovnovážný poměr koncentrací obou izomerů. Pokud v čase $t = 0$ tento roztok prudce zahřejeme, bude se poměr koncentrací izomerů vyvíjet k nové rovnovážné hodnotě (odpovídající zvýšené teplotě). Tento poměr bude dán rovnovážnou konstantou, pro kterou platí

$$K = \frac{c_{\mathrm{B}}^{\mathrm{e}}}{c_{\mathrm{A}}^{\mathrm{e}}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Odchylku koncentrace dané složky od rovnovážného složení v tomto případě vyjádříme jako

$$\Delta x = c_{\mathrm{A}} - c_{\mathrm{A}}^{\mathrm{e}} = c_{\mathrm{B}}^{\mathrm{e}} - c_{\mathrm{B}}$$

Časový vývoj této odchylky je dán vztahem (5.5), přičemž pro reakční schéma $\mathrm{A} \rightleftarrows \mathrm{B}$ má relaxační čas tvar (odvození uvádíme níže v boxu)

$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \tag{5.6}$$

Pokud tedy změříme relaxační čas τ a rovnovážnou konstantu při zvýšené teplotě K, získáme rychlostní konstanty k_1, k_{-1} řešením soustavy rovnic

$$\begin{aligned} k_1 + k_{-1} &= \frac{1}{\tau} \\ \frac{k_1}{k_{-1}} &= K \end{aligned}$$

Podobně můžeme postupovat i ve složitějších případech. Vraťme se k neutralizační reakci $\mathrm{H^+ + OH^-}$, která ostatně k relaxačním metodám přivedla zmíněného již Manfreda Eigena. Kinetické schéma v tomto případě zapíšeme jako

$$\mathrm{H^+ + OH^-} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{H_2O}$$

Oproti předchozímu případu musíme mírně upravit bilanci, opět ji ale vyjádříme pomocí veličiny Δx popisující odchylku od nového rovnovážného stavu (zde $\mathrm{A} = \mathrm{H^+}$, $\mathrm{B} = \mathrm{OH^-}$, $\mathrm{C} = \mathrm{H_2O}$)

$$\Delta x = c_{\mathrm{A}} - c_{\mathrm{A}}^{\mathrm{e}} = c_{\mathrm{B}} - c_{\mathrm{B}}^{\mathrm{e}} = c_{\mathrm{C}}^{\mathrm{e}} - c_{\mathrm{C}}$$

Fitováním závislosti $\Delta x(t)$ opět zjistíme relaxační čas, dalším experimentem pak rovnovážnou konstantu při zvýšené teplotě. Stejně jako v případě schématu $\mathrm{A} \rightleftarrows \mathrm{B}$ tak můžeme vypočítat rychlostní konstanty k_1, k_{-1} řešením soustavy dvou rovnic, pouze se mírně změní vztah pro relaxační čas (odvození uvádíme níže v boxu)

$$\begin{aligned} k_1(c_{\mathrm{A}}^{\mathrm{e}} + c_{\mathrm{B}}^{\mathrm{e}}) + k_{-1} &= \frac{1}{\tau} \\ \frac{k_1}{k_{-1}} &= K \end{aligned}$$

Příklad 5.3

Zadání: Metodou teplotního skoku na konečnou teplotu 25 °C byl změřen relaxační čas pro

[3] Podobně keto/enol tautomery, nebo např. dva mezní konformační stavy téhož proteinu.

reakci $\mathrm{H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O}$ $\tau = 37$ µs. Vypočítejte hodnoty rychlostních konstant k_1, k_{-1}. Iontový součin vody při teplotě 25 °C je $1{,}008 \cdot 10^{-14}$, hustota při téže teplotě 997 kg m^{-3}.

Řešení: Rychlostní konstanty k_1, k_{-1} získáme řešením soustavy rovnic

$$k_1(c_\mathrm{A}^\mathrm{e} + c_\mathrm{B}^\mathrm{e}) + k_{-1} = \frac{1}{\tau}$$
$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K$$

Rovnovážné koncentrace iontů $\mathrm{H^+}$ a $\mathrm{OH^-}$ při teplotě 25 °C vypočteme z iontového součinu vody

$$c_\mathrm{A}^\mathrm{e} = c_\mathrm{B}^\mathrm{e} = \sqrt{K_w} = 1{,}004 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

Pro výpočet rovnovážné konstanty při teplotě 25 °C potřebujeme dále vypočítat látkovou koncentraci vody při této teplotě

$$c_\mathrm{C}^\mathrm{e} = \frac{\varrho}{M} = \frac{997 \text{ g dm}^{-3}}{18{,}02 \text{ g mol}^{-1}} = 55{,}3 \text{ mol dm}^{-3}$$

Rovnovážná konstanta při teplotě 25 °C má tak hodnotu

$$K = \frac{c_\mathrm{C}^\mathrm{e}}{c_\mathrm{A}^\mathrm{e} c_\mathrm{B}^\mathrm{e}} = 5{,}5 \cdot 10^{15}$$

Zbývá vyřešit soustavu rovnic s neznámými k_1, k_{-1}. Např. dosazením z první rovnice do druhé získáme

$$\frac{1}{\tau} = K k_{-1}(c_\mathrm{A}^\mathrm{e} + c_\mathrm{B}^\mathrm{e}) + k_{-1} = k_{-1}[K(c_\mathrm{A}^\mathrm{e} + c_\mathrm{B}^\mathrm{e}) + 1]$$

odkud

$$k_{-1} = \frac{1}{\tau[K(c_\mathrm{A}^\mathrm{e} + c_\mathrm{B}^\mathrm{e}) + 1]} = 2{,}4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

a dále

$$k_1 = K k_{-1} = 1{,}4 \cdot 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Poznámka: Zdůrazněme, že nalezené hodnoty rychlostních konstant se vztahují k teplotě na *konci* relaxačního experimentu (zde 25 °C), neboť právě vývoj k *novému* rovnovážnému stavu v experimentu sledujeme.

Odvození: relaxační časy pro různá reakční schémata

Ukažme si nejprve odvození vztahu pro relaxační vztah pro schéma

$$\mathrm{A} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{B}$$

Odchylku od rovnovážného složení jsme zavedli pomocí vztahů

$$\Delta x = c_\mathrm{A} - c_\mathrm{A}^\mathrm{e} = c_\mathrm{B}^\mathrm{e} - c_\mathrm{B}$$

Pro časovou derivaci této veličiny platí

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta x)}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = -k_1 c_\mathrm{A} + k_{-1} c_\mathrm{B} = -k_1(\Delta x + c_\mathrm{A}^\mathrm{e}) + k_{-1}(c_\mathrm{B}^\mathrm{e} - \Delta x) = -(k_1 + k_{-1})\Delta x - k_1 c_\mathrm{A}^\mathrm{e} + k_{-1} c_\mathrm{B}^\mathrm{e}$$

V rovnovážném stavu se rychlosti protisměrných reakcí vyrovnají, tj.

$$k_1 c_{\mathrm{A}}^{\mathrm{e}} = k_{-1} c_{\mathrm{B}}^{\mathrm{e}}$$

Vztah pro časovou derivaci Δx se tak zjednoduší na tvar

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta x)}{\mathrm{d}t} = -(k_1 + k_{-1})\Delta x$$

jehož integrací s počáteční podmínkou $\Delta x(t = 0) = \Delta x_0$ získáme

$$\Delta x = \Delta x_0 \mathrm{e}^{-(k_1 + k_{-1})t}$$

tj. odchylka skutečně klesá exponenciálně do nulové hodnoty a relaxační čas je dán vztahem

$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}}$$

Podobně v případě schématu

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \underset{\mathrm{k}_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{C}$$

jsme definovali

$$\Delta x = c_{\mathrm{A}} - c_{\mathrm{A}}^{\mathrm{e}} = c_{\mathrm{B}} - c_{\mathrm{B}}^{\mathrm{e}} = c_{\mathrm{C}}^{\mathrm{e}} - c_{\mathrm{C}}$$

Derivací této funkce podle času nyní získáme

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta x)}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = -k_1 c_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{B}} + k_{-1} c_{\mathrm{C}} = -k_1(\Delta x + c_{\mathrm{A}}^{\mathrm{e}})(\Delta x + c_{\mathrm{B}}^{\mathrm{e}}) + k_{-1}(c_{\mathrm{C}}^{\mathrm{e}} - \Delta x)$$

a po úpravě

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta x)}{\mathrm{d}t} = -[k_1(c_{\mathrm{A}}^{\mathrm{e}} + c_{\mathrm{B}}^{\mathrm{e}}) + k_{-1}]\Delta x - k_1(\Delta x)^2 - k_1 c_{\mathrm{A}}^{\mathrm{e}} c_{\mathrm{B}}^{\mathrm{e}} + k_{-1} c_{\mathrm{C}}^{\mathrm{e}}$$

Nyní si opět uvědomíme, že v rovnovážném stavu platí

$$k_1 c_{\mathrm{A}}^{\mathrm{e}} c_{\mathrm{B}}^{\mathrm{e}} = k_{-1} c_{\mathrm{C}}^{\mathrm{e}}$$

díky čemuž

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta x)}{\mathrm{d}t} = -[k_1(c_{\mathrm{A}}^{\mathrm{e}} + c_{\mathrm{B}}^{\mathrm{e}}) + k_{-1}]\Delta x - k_1(\Delta x)^2$$

Integraci této rovnice nyní poněkud komplikuje přítomnost členu $(\Delta x)^2$. Avšak odchylka od rovnovážné hodnoty je po celou dobu experimentu malá, tím spíše je pak malá i hodnota $(\Delta x)^2$. Druhý člen v diferenciální rovnici lze tak oproti prvnímu zanedbat

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta x)}{\mathrm{d}t} = -[k_1(c_{\mathrm{A}}^{\mathrm{e}} + c_{\mathrm{B}}^{\mathrm{e}}) + k_{-1}]\Delta x$$

a integrací pak získat

$$\Delta x = \Delta x_0 \mathrm{e}^{-[k_1(c_{\mathrm{A}}^{\mathrm{e}} + c_{\mathrm{B}}^{\mathrm{e}}) + k_{-1}]t} = \Delta x_0 \mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau}}$$

kde jsme označili relaxační čas

$$\tau = \frac{1}{k_1(c_{\mathrm{A}}^{\mathrm{e}} + c_{\mathrm{B}}^{\mathrm{e}}) + k_{-1}}$$

a získali tak formálně stejný vztah jako v případě jednoduššího reakčního schématu $\mathrm{A} \rightleftharpoons \mathrm{B}$. Druhou rovnici pro rychlostní konstanty k_1, k_{-1} nám opět poskytne rovnovážná konstanta, pro kterou platí[a]

$$K = \frac{c_{\mathrm{C}}^{\mathrm{e}}}{c_{\mathrm{A}}^{\mathrm{e}} c_{\mathrm{B}}^{\mathrm{e}}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Podobně můžeme postupovat v případě libovolného reakčního schématu. V řešeném příkladu na konci kapitoly ještě využijeme schéma

$$\mathrm{A} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\,\mathrm{B}$$

Zde definujeme Δx jako

$$\Delta x = c_\mathrm{A} - c_\mathrm{A}^\mathrm{e}$$

Vzhledem ke stechiometrii reakce pak platí

$$c_\mathrm{A} = \Delta x + c_\mathrm{A}^\mathrm{e}$$
$$c_\mathrm{B} = c_\mathrm{B}^\mathrm{e} - 2\Delta x$$

Časovou derivaci veličiny Δx nyní vypočteme jako

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta x)}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = -k_1 c_\mathrm{A} + k_{-1} c_\mathrm{B}^2 = -k_1(\Delta x + c_\mathrm{A}^\mathrm{e}) + k_{-1}(c_\mathrm{B}^\mathrm{e} - 2\Delta x)^2$$

a po úpravě

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta x)}{\mathrm{d}t} = -(k_1 + 4k_{-1}c_\mathrm{B}^\mathrm{e})\Delta x - k_1 c_\mathrm{A}^\mathrm{e} + k_{-1}(c_\mathrm{B}^\mathrm{e})^2 + 4k_{-1}(\Delta x)^2$$

Protože v rovnováze jsou rychlosti přímé a zpětné reakce stejné, platí

$$k_1 c_\mathrm{A}^\mathrm{e} = k_{-1}(c_\mathrm{B}^\mathrm{e})^2$$

Po zanedbaní členu s $(\Delta x)^2$ tak získáváme obdobný vztah jako v předchozích případech

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta x)}{\mathrm{d}t} = -(k_1 + 4k_{-1}c_\mathrm{B}^\mathrm{e})\Delta x$$

odkud pro relaxační čas plyne čas

$$\tau = \frac{1}{k_1 + 4k_{-1}c_\mathrm{B}^\mathrm{e}}$$

[a] Správně bychom měli získaný výraz vynásobit standardní koncentrací $c_0 = 1$ mol dm^{-3}, vzhledem k uvažovanému standardnímu stavu a především proto, aby byla rovnovážná konstanta bezrozměrná. Pro zachování přehlednosti textu čtenáře prosíme o prominutí této nedůslednosti.

Pomocí relaxačních metod se podařilo např. dokázat, že krokem omezujícím rychlost srážecích reakcí typu

$$\mathrm{Mg^{2+}} + \mathrm{SO_4^{2-}} \longrightarrow \mathrm{MgSO_4}$$

je vytěsňování molekul vody z vnitřní koordinační sféry iontu kovu. Rychlostní konstanty tohoto děje (v řádech 10^3–10^9 s^{-1}) přitom prakticky nezávisí na substituujícím aniontu, ale jsou určeny zejména nábojovou hustotou iontu kovu. Měření rychlosti přenosu protonu relaxačními metodami dále přineslo porozumění mechanismu acidobazické katalýzy (viz kapitolu 8). V biochemii pak relaxační metody představují silný nástroj pro studium sbalování proteinů a nukleových kyselin (viz příklad níže). Od dob Manfreda Eigena se relaxační metody posunuly zejména v technických možnostech provedení prudké změny podmínek (viz úvod) i monitorování samotné relaxace (díky vývoji fluorescenčních značek, časově rozlišených spektroskopií apod.).

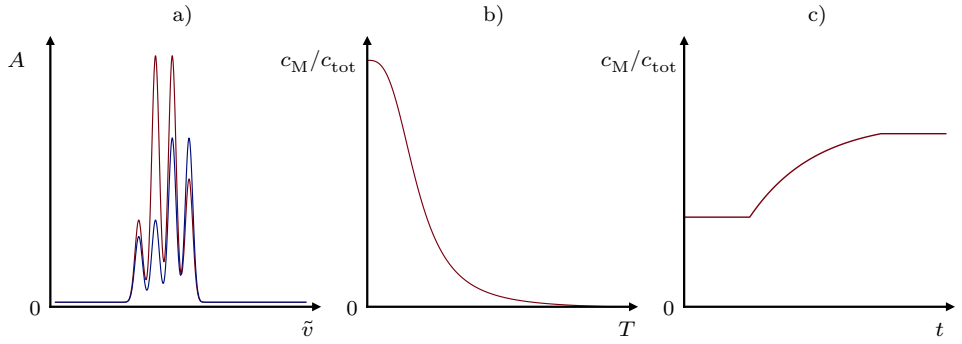
Příklad 5.4

Zadání: Průběh hybridizace nukleotidů v roztoku lze sledovat pomocí časově rozlišené infračervené spektroskopie (*Journal of Physical Chemistry B*, **2019**, *123*, 756–767). Zpracováním

charakteristických signálů v oblasti 1500–1700 cm^{-1} (tzv. singulárním rozkladem) lze stanovit poměr koncentrací jednovláknové (monomerní, M) a dvouvláknové (dimerní, D) formy oligonukleotidu DNA (pro jednoduchost zanedbáváme přítomnost částečně hybridizovaných forem)

$$\mathrm{D} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\,\mathrm{M}$$

Na Obr. 5.10a) je schématicky znázorněn signál pro dvě různé směsi (červená čára odpovídá roztoku s vyšší koncentraci M). Měřením závislosti poměru obou forem na teplotě (Obr. 5.10b, tzv. křivka tání) můžeme získat teplotní závislost rovnovážné konstanty. Pomocí časově rozlišených spekter pak můžeme měřit rychlostní konstanty k_1, k_{-1} metodou teplotního skoku (Obr. 5.10c).



Obr. 5.10: a) Charakteristické signály dusíkatých bází v IR spektru, které indikují vytvoření/zánik komplementárního páru (analýzou signálu lze tak zjistit poměr forem M a D), b) závislost látkového zlomku monomeru na teplotě, c) závislost látkového zlomku monomeru na čase během relaxačního experimentu.

Vzorek oligonukleotidu $\mathrm{C(AT)_6G}$ o koncentraci 0,002 mol dm^{-3} a počáteční teplotě 47 °C jsme skokem zahřáli na 62 °C. Zpracováním signálu v IR spektru jsme získali relaxační čas 9,1 µs. Standardní reakční Gibbsova energie při teplotě 62 °C (zjištěná analýzou křivky tání) je 5,9 kJ mol^{-1}. Vypočítejte hodnoty rychlostních konstant k_1, k_{-1}.

Řešení:

Časová závislost odchylky od rovnovážného stavu je opět popsána rovnicí

$$\Delta x = \Delta x_0 \mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau}}$$

kde pro relaxační čas nyní platí (odvození uvádíme v boxu výše)

$$\tau = \frac{1}{k_1 + 4k_{-1}c_\mathrm{M}^\mathrm{e}}$$

Rovnovážnou konstantu při teplotě 62°C vypočteme ze standardní reakční Gibbsovy energie při této teplotě

$$K = \mathrm{e}^{-\frac{\Delta_\mathrm{r}G^\mathrm{o}}{RT}} = \mathrm{e}^{-\frac{5900\ \mathrm{J\ mol^{-1}}}{8{,}314\ \mathrm{J\ mol^{-1}} \cdot 335{,}15\ \mathrm{K}}} = 0{,}123$$

Rovnovážnou koncentraci monomeru c_M^e nalezneme řešením rovnice

$$K = \frac{(c_\mathrm{M}^\mathrm{e})^2}{c_\mathrm{D}}$$

přičemž rovnovážné koncentrace D a M jsou spojeny látkovou bilancí

$$c_\mathrm{celk} = 2c_\mathrm{D}^\mathrm{e} + c_\mathrm{M}^\mathrm{e}$$

Spojením rovnic získáme

$$K = \frac{(c_{\mathrm{M}}^{\mathrm{e}})^2}{c_{\mathrm{D}}} = \frac{2(c_{\mathrm{M}}^{\mathrm{e}})^2}{c_{\mathrm{celk}} - c_{\mathrm{M}}^{\mathrm{e}}}$$

a po úpravě

$$2(c_{\mathrm{M}}^{\mathrm{e}})^2 + Kc_{\mathrm{M}}^{\mathrm{e}} - Kc_{\mathrm{celk}} = 0$$

Kladným kořenem této kvadratické rovnice je koncentrace

$$c_{\mathrm{M}}^{\mathrm{e}} = 1{,}9 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$$

tj. při zvýšené teplotě se téměř veškerý oligonukleotid vyskytuje v jednovláknové formě (M). Rychlostní konstanty k_1, k_{-1} nyní nalezneme řešením soustavy rovnic

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K$$
$$k_1 + 4k_{-1}c_{\mathrm{M}}^{\mathrm{e}} = \frac{1}{\tau}$$

jejímž řešením získáme

$$k_{-1} = \frac{1}{\tau(K + 4c_{\mathrm{M}}^{\mathrm{e}})} = 8{,}4 \cdot 10^5\ \mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}}$$

a dále

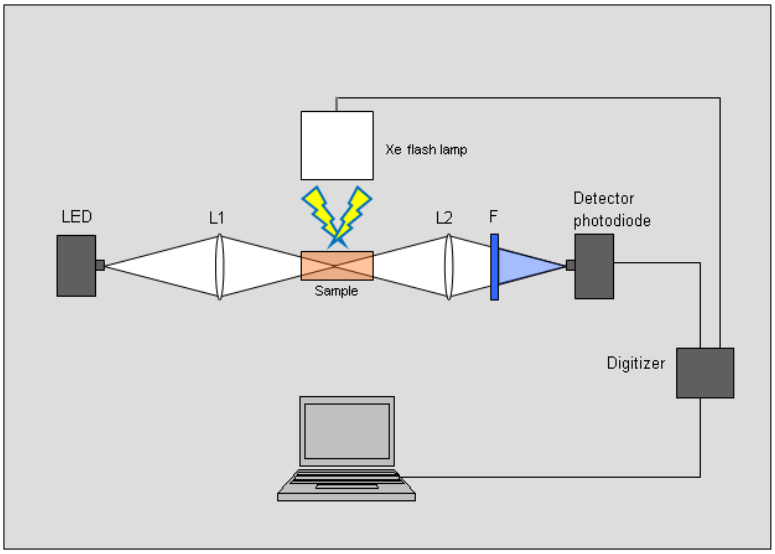
$$k_1 = Kk_{-1} = 1{,}0 \cdot 10^5\ \mathrm{s^{-1}}$$

5.4 Záblesková fotolýza

Záblesková fotolýza (anglicky *flash photolysis*) je experimentální technika původně vyvinutá Ronaldem Norrishem a Georgem Proterem v Anglii, kteří se zajímali o studium velmi rychlých radikálových a fotochemických reakcí. Při studiu rychlých radikálových reakcí čelili hned dvěma potížím. Prvním problém bylo smíchání reaktantů a iniciace reakce, jelikož volné radikály si nemůžeme předem připravit ve zkumavce a pak je přilít do reakční směsi. Porter s Norrishem to vyřešili pomocí fotochemického generování radikálů přímo v reakční směsi, k čemuž využili xenonovou výbojku, která dokáže vytvořit velmi krátký intenzivní záblesk světla o délce kratší než je mikrosekunda (v principu až na nanosekundové škále). Odtud tedy pochází název záblesková fotolýza[4]. Tím byla vyřešena iniciace reakce, problém byl však stále měření koncentrace na nanosekundové škále. K tomu Porter s Norrishem využili svých zkušeností z druhé světové války, kdy konstruovali kamery dostatečně rychlé na zaznamenání letu raket. Měření tedy provedli tak, že skrze vzorek nechali svítit druhý paprsek světla, který byl vzorkem absorbován, a na druhé straně pomocí rychlé kamery měřili intenzitu prošlého spektra pro různé vlnové délky. Jak jsme si ukázali na jednom z příkladů v první kapitole, intenzita absorpce je přímo úměrná koncentraci dané látky a umožňuje nám sledovat reakční rychlost v čase. Byly to právě velmi rychlé kamery, které umožnily detekci ultrarychlých radikálových reakcí. Instrumentace zábleskové fotolýzy je schématicky zobrazena na obrázku 5.11.

Jako jednu z prvních takto studovali jednoduchou reakci chlorových radikálů. Reakční komoru natlakovali plynným chlórem, jenž se po ozáření rozpadá na chlorové radikály, které následně v řádech milisekund rekombinují zpět na molekulární chlór.

[4] Fotolýza je štěpení jedné nebo více kovalentních vazeb v molekule po absorbování fotonu (elektromagnetického záření).



Obr. 5.11: Schéma instrumentace zábleskové fotolýzy. Reakce je iniciována pomocí záblesku z xenonové výbojky a měřena pomocí ultrarychlé kamery (detektoru) zaznamenávající intenzitu měřícího paprsku v čase. Pomocí optických prvků můžeme vybírat různé vlnové délky měřícího paprsku a sledovat změny intenzity absorpce v závislosti na vlnové délce. Schéma aparatury převzato z https://www.vernier.com/blog/flash-photolysis-101/.

$$\begin{aligned} \mathrm{Cl_2} &\xrightarrow{h\nu} \mathrm{Cl^\bullet + Cl^\bullet} \\ \mathrm{Cl^\bullet + Cl^\bullet} &\xrightarrow{\approx 30\mathrm{ms}} \mathrm{Cl_2} \end{aligned}$$

V dané době šlo o zcela průlomový experiment, díky němuž bylo možné nahlédnout na kinetiku radikálových reakcí - o těchto reakcích budeme mluvit v následujících kapitolách. Pro chemika zajímavější už v může být třeba studium rekombinace methylových radikálů za vzniku ethanu, kde ke generování methylových radikálů použijeme molekulu acetonu jako prekurzor[5].

$$\begin{aligned} \mathrm{CH_3COCH_3} &\xrightarrow{h\nu} \mathrm{2\,CH_3^\bullet + CO} \\ \mathrm{CH_3^\bullet + CH_3^\bullet} &\longrightarrow \mathrm{CH_3{-}CH_3} \end{aligned}$$

Využití prekurzorů je u radikálových reakcí běžnou praxi a více se o nich dozvíme během diskuze polymerací.

Metoda zábleskové fotolýzy, jak jsme ji představili, se neomezuje pouze na jednoduché radikálové reakce, ale umožňuje měřit například reakce fotochemické či polymerační. Příkladem opět z práce George Portera je polymerace sirouhlíku

$$\begin{aligned} \mathrm{CS_2} &\xrightarrow{h\nu} \mathrm{CS + S} \\ \mathrm{S + CS_2} &\longrightarrow \mathrm{CS + S_2} \\ n\,\mathrm{S_2} &\longrightarrow \mathrm{S}_{2n} \\ n\,\mathrm{CS} &\longrightarrow (\mathrm{CS})_n \end{aligned}$$

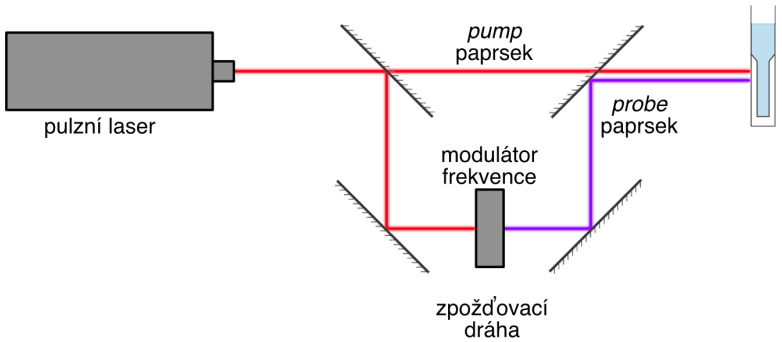
přičemž vedlejším produktem je pevná síra. V literatuře je též možné najít rozsáhlé studie fotochemických reakcí.

[5] Tato reakce se nazývá Norrishovo štěpení, protože ji popsal právě Ronald Norrish.

Zábleskovou fotolýza se prokázala jako velice užitečná technika a od dob svého objevení se značně vyvinula. Metoda jako taková spadá do experimentů typu *pump-probe*, kdy tzv. *pump* pulzem reakci iniciujeme (xenonová výbojka) a *probe* pulzem reakci měříme v čase (světelný paprsek procházející vzorkem snímaný detektorem). Časové rozlišení je zde dáno čistě rychlostí elektroniky v naší aparatuře, tedy s jak vysokou frekvencí dokáže náš detektor snímat signál, a na délce iniciačního světelného pulzu. K iniciaci reakce se v současnosti často používají laserové pulzy, které mohou dosahovat délek až několika femtosekund, čímž dokážeme přesně definovat počátek reakce. Též detektory s rozvojem elektroniky prošly vylepšením a v současné době jsou schopné měřit až s pikosekundovém rozlišení. Chceme-li se dostat však k ještě většímu rozlišení, musíme pozměnit princip fungování metody.

5.5 Časově rozlišené spektroskopie se zpožděným pulzem

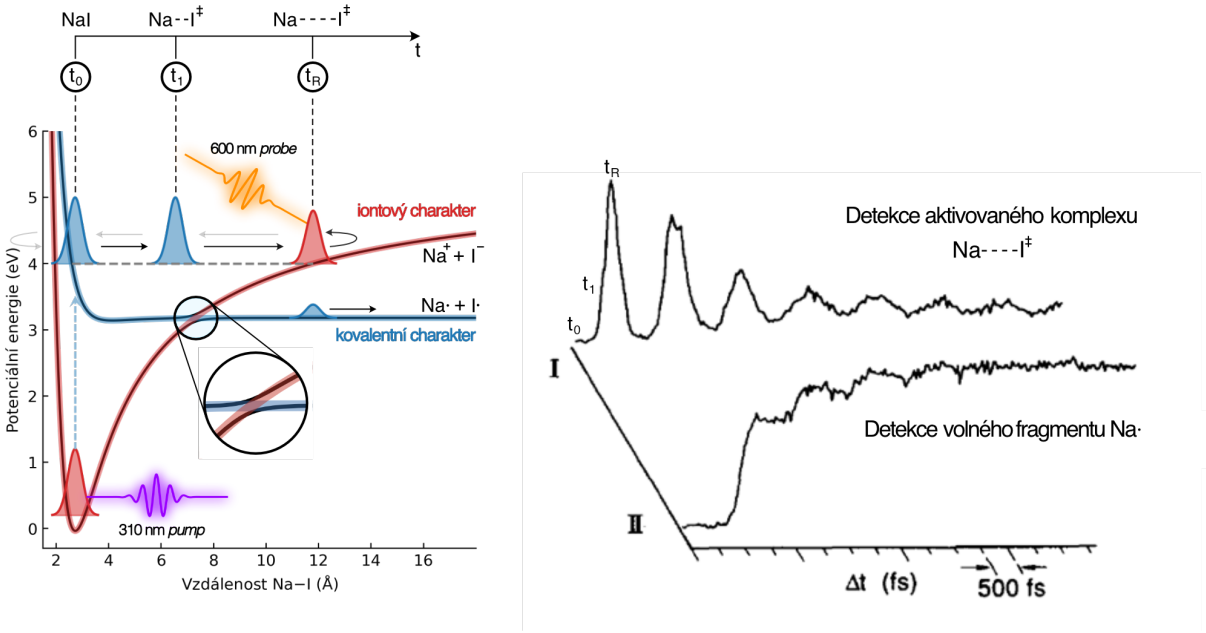
V předchozím oddíle jsme si popsali zábleskovou fotolýzu, pro níž je hlavním limitem rozlišení frekvence měřícího detektoru, který snímá změny intenzity konstantně běžícího měřícího paprsku. Zlepšení lze dosáhnout otočením principu měření a místo časově rozlišeného detektoru použít časově rozlišený měřící *probe* pulz. To si můžeme představit tak, že nejdříve vyvoláme reakci *pump* pulzem a poté ji po přesně definované době změříme zpožděným *probe* pulzem, jehož odezvu zaznamenáme detektorem. Detektor v tomto případě nemusí být časově rozlišený, protože měřící pulz nám přinese jen informaci z konkretního okamžiku. Časové rozlišení měření pak bude dáno čistě délkou trvání měřícího pulzu, které je u laserů v dob psaní tohoto textu (2024) až na hranici jednotek femtosekund či stovek attosekund a tedy mnohem lepší než jakýkoliv elektronický detektor. Zpoždění pulzů můžeme snadno docílit tak, že vezmeme jeden primární laserový pulz, pomocí polopropustného zrcadla ho rozdělíme na dva stejné pulzy jdoucí po odlišné optické dráze. První pulz (*pump*) pošleme přímo do vzorku, zatímco druhý pulz (*probe*) pošleme po delší optické dráze, čímž zajistíme jeho zpoždění, a až poté ho nasměrujeme na vzorek. Jelikož délku optické dráhy umíme měřit a upravovat s vysokou přesností, jsme tak schopni i velmi přesně nastavit zpoždění mezi oběma pulzy. Jedním primárním pulzem tak proměříme koncentraci v jednom konkrétním čase po začátku reakce. Chceme-li proměřit celou sekvenci časů, musíme experiment opakovat s různými délkami optické dráhy a postupně proměřit požadované časy. Instrumentace takového experimentu je schematicky zobrazena na obrázku 5.12.



Obr. 5.12: Schéma měření metodou „pump-probe“. **Bude předěláno.**

Použití jednoho pulzu rozděleného na dvě kopie jak pro iniciaci tak pro měření by se mohlo zdát limitující. Na oba pulzy však můžeme používat různé optické prvky, které nám jsou schopny pulzy protahovat či zkracovat v čase či měnit jejich vlnovou délku a energetické spektrum. V reálných aparaturách pak najdeme celou řadu optických čoček, modulátorů, nelineárních krystalů a dalších prvků, které nám umožní naše pulzy dle libosti modifikovat a měřit při požadovaných vlnových délkách. Schéma reálné aparatury by pak bylo mnohem složitější než nákres na obrázku 5.12, nicméně princip fungování je vždy stejný.

Pojďme se teď podívat na konkrétní experiment fotochemické disociace jodidu sodného, na němž si ilustrujeme měření pomocí *pump-probe* technik, viz obrázek 5.13. Tento experiment provedl Ahmed Zewail už v roce 1988 a již tehdy byl schopen sledovat pohyb molekuly v reálném čase. Vazba v molekule jodidu sodného má v základním stavu iontový charakter. Použitím femtosekundového *pump* pulzu o vlnové délce 310 nm excitujeme molekulu do prvního excitovaného stavu (reprezentováno světle modrou šipkou), v němž má vazba mezi sodíkem a jódem kovalentní charakter. V tomto stavu má molekula NaI tendenci disociovat na atomární sodík a jód, vazba mezi sodíkem a jódem se tedy začne natahovat. Přibližně kolem 7 Å dojde k překřížení základního a excitovaného stavu, kdy si stavy vymění svůj chemický charakter: od 7 Å dál bude základní stav odpovídat kovalentní struktuře a excitovaný stav iontové struktuře. Při takovém to křížení stavů se nám vlnová funkce molekuly rozdělí na dvě části. Jedna část si zachová svůj kovalentní charakter a přejde do základního stavu, zatímco druhá část zůstane ve stavu excitovaném a změní svůj charakter na iontový. Molekula přejdivší do základního stavu dále pokračuje v disociaci. To bylo experimentálně měřeno detekcí volného fragmentu sodíku (viz signál II na obrázku 5.13 vpravo). Molekula, která zůstala ve stavu excitovaném pak má dost energie pouze pro dosažení mezijaderné vzdálenosti mezi sodíkem a jódem kolem 12 Å, který nazýváme aktivovaným komplexem. *Probe* pulz použitý v experimentu v rozmezí 560 až 630 nm cílil právě na detekci aktivovaného komplexu, jímž byl absorbován. Po dosažení 12 Å se vzdálenost mezi sodíkem a jódem opět začne zkracovat. Molekula pak takto osciluje v excitovaném stavu tam a zpět jako na pružině, což zaznamenával měřící *probe* pulz (viz signál I na obrázku 5.13 vpravo). Při každé oscilaci pak část vlnové funkce uniká do základního stavu, kde molekula disociuje, proto měřené oscilace slábnou, až po několika pikosekundách zcela vymizí a veškerý excitovaný jodid sodný je disociovaný.



Obr. 5.13: Femtosekundová studie disociace jodidu sodného v excitovaném stavu. Vlevo jsou křivky potenciální energie v závislosti na mezijaderné vzdálenosti sodíku a jódu, na nichž se molekula vyvíjí po excitaci laserovým pulzem o 310 nm. Vpravo je záznam měření adaptován z původního experimentu (T. S. Rose, M. J. Rosker, A. H. Zewail *J. Chem. Phys.* 1988, 88, 6672.)

Ač je experiment disociace jodidu sodného jedním z nejjednodušších *pump-probe* experimentů, zřetelně ilustruje, jak probíhá měření touto technikou. Na principu zpožďování pulzů fungují nemodernější časově rozlišené spektroskopické experimenty, které jsou schopny dosahovat až na attosekundového rozlišení a sbírat informace o rychlosti reakcí na nejkratších časových škálách. Poznamenejme, že v experimentech nemusíme měřit pouze absorpci *probe* pulzu, jak jsem si popsali výše, což odpovídá metodě zvané transientní absorpční spektroskopie, ale můžeme měřit třeba časově rozlišenou Ramanovu spektroskopii, infračervenou spektroskopii, emisní spektroskopii, fotoelektronovou spektroskopii či rentge-

novou difrakční spektroskopii. Možností je velké množství a do rozboru zoologie časově rozlišených spektroskopií se zde nebudeme pouštět. Čtenář se o nich může dozvědět více v učebnicích analytické chemie či spektroskopie. Důležité pro nás je pochopení principu metody, kterým jsme schopni měřit i ty nejrychlejší chemické reakce a který je ve všech zmíněných technikách stejný. Více experimentů si představíme ještě v kapitole 13, kde se budeme detailněji zabývat fotochemickými ději.

5.6 Pulzní radiolýza

V chemii se často potkáváme s potřebou studia reakcí s volnými radikály – několikrát jsme se s nimi setkali i v této kapitole. Volné radiály obsahují nepárový elektron, což je činí nestabilními – rychle reagují tak, aby chybějící elektron získaly. Obvykle tak reagují s nejbližšími stabilními sousedy, čímž ale vytvoří reaktivní radikály zase z nich. Kinetické studium nestabilních radikálů je proto komplikované. Rychlostní konstanty reakcí s volnými radikály ale znát potřebujeme, tyto reakce jsou součástí mnoha mechanismů – namátkou např. anti-markovnikovské adice, Birchova redukce solvatovaným elektronem, příprava nejrůznějších cyklických přírodních produktů, polymerizace či reakce ve svrchních vrstvách atmosféry.

Na začátku stojíme před otázkou, jak potřebné radikály definovaně připravit. Jednou z možností je využít zábleskové fotolýzy, o které byla řeč v oddíle 5.4. Volné radikály je možné připravit některými chemickými reakcemi, třeba Fentonovou reakcí či ozonolýzou. Pomocí metody zastaveného toku pak lze sledovat třeba reakce odehrávající se na milisekundové časové škále. Velmi důležité hydroxylové radikály OH tak můžeme například připravit disociací peroxidu vodíku H_2O_2. Jinou možností je pak pulzní radiolýza, o které budeme mluvit v tomto oddíle.

Pulzní radiolýza je zábleskové fotolýze podobná ve svém základním principu: reaktivní částice necháme vzniknout rychlým pulzem, tentokrát ionizujícího záření. Použití ionizujícího záření přináší nepříjemné komplikace: musíme pracovat v radiační laboratoři a mít zajištěnou ochranu před ionizujícím zářením. Omezíme se zde na reakce probíhající ve vodném roztoku. Účinky ionizujícího záření na vodu a vodné roztoky byly velmi důkladně prozkoumány. Potřebujeme tuto znalost kvůli jaderným technologiím a také pro porozumění toxicity ionizujícího záření – poškození biomolekul se většinou odehrává skrze reaktivní částice vzniklé radiolýzou vody. Ionizující záření působí na vodu dle pro chemika poněkud neobvyklé rovnice:

$$H_2O \rightsquigarrow OH\,(2{,}7) + e^-_{aq}\,(2{,}6) + H\,(0{,}55) + H_2O_2\,(0{,}7) + H_2\,(0{,}4)$$

Šipka $\rightsquigarrow$ zde znamená „pod vlivem ionizujícího záření bez specifikace mechanismu“ a čísla v závorce představují počet molekul vzniklých na 100 eV absorbovaného ionizujícího záření (jde o tzv. číslo G, analogické kvantovému výtěžku ve fotochemii; zde se však nespecifikuje, o jaký druh záření jde). Hlavními produkty radiolýzy jsou tak hydroxylový radikál a solvatovaný (resp. hydratovaný) elektron. Pokud chceme sledovat chemické reakce s některými z těchto radikálů, můžeme začít rovnou sledovat, jak se v čase mění koncentrace těchto reaktivních částic. Typicky se tak děje prostřednictvím transientní absorpční spektroskopie. Například solvatovaný elektron silně absorbuje světlo ve viditelné oblasti, a my tak můžeme reakci sledovat prostřednictvím transmise světla, můžeme ale použít také třeba rezonanční Ramanův rozptyl či Rayleighův rozptyl, u pomalejších reakcí pak třeba měření vodivosti či třeba polarografii.

Vhodnou volbou podmínek v roztoku jsme schopni připravit pulzní radiolýzou selektivně různé reaktivní částice. Takže například *terc*-butanol působí jako scavenger hydroxylových radikálů. S jeho přídavkem se tak studují reakce solvatovaného elektronu, které v danou chvíli nejsou komplikované přítomností radikálu OH. Pokud pak chceme zkoumat reakce s hydroxylovým radikálem, je výhodné pracovat v roztoku nasyceném azoxidem N_2O. Ten reaguje se solvatovaným elektronem dle rovnic

$$N_2O + e^-_{aq} \longrightarrow N_2 + O^-$$
$$O^- + H_2O \longrightarrow OH + OH^-$$

a hydratovaný elektron je tak konvertovaný opět na OH radikál. A pokud chceme získat například superoxidový radikálový anion O^{2-}, můžeme tak dosáhnout ozařováním roztoku mravenčanu nasyceného kyslíkem, kdy nejdříve vznikne radikálový anion $CO_2{}^-$, který pak reaguje s kyslíkem

$$CO_2{}^- + O_2 \longrightarrow CO_2 + O_2{}^-$$

V kyselém prostředí zase bude hydratovaný elektron rychle přeměněn na vodíkový radikál H

$$H_3O^+ + e^-_{aq} \longrightarrow H_2O + H$$

Zdrojem ionizujícího záření pro pulzní radiolýzu mohou být opět lasery. Dají se použít laserové zdroje v UV oblasti, kdy k ionizaci dochází více-fotonovými ději (jeden foton by neměl dostatečnou energii na ionizaci vzorku, ale intenzivní laserové světlo umožňuje srážku více fotonů s jednou molekulou). Laserové zdroje ve vysokoenergetické oblasti (VUV) jsou méně obvyklé, ale např. v rámci zařízení ELI v Dolních Břežanech je možné provádět pulzní radiolýzu tímto způsobem. Ionizace laserovými zdroji umožnuje v principu provádět pulzní radiolýzu až na femtosekundové časové škále. Tradičně byla ovšem technika spojena s radiolýzou svazkem vysoce urychlených elektronů, šířka pulzů pak odpovídá nanosekundám až mikrosekundám.

5.7 Shock tubes

Metoda „shock tubes“ se používá téměř výlučně při měření reakcí v plynné fázi. Měření probíhá v kovových trubicích, které jsou membránou rozděleny na dvě části. V jedné části se nachází prekurzor určité reakce, ve druhé pak tzv. řídicí plyn, který má výrazně vyšší tlak než reagující plyny. Odstraněním přepážky je pak spuštěna reakce. Tato metoda se používá např. při studiu kinetiky spalování paliv.

5.8 Kinetika bez hodinek: Relativní rychlostní konstanty

Jak jsme si ukázali v předchozích oddílech, sledování průběhu reakce v reálném čase může být mnohdy náročné a vyžadovat komplikované aparatury. Měření v reálném čase se nicméně dá vyhnout pokud do reakční směsi přidáme vnitřní standard reagující se známou rychlostí, který nám pomůže změřit rychlost studované reakce. Vnitřní standard si též můžeme představit jako „hodiny“, které nám tikají uvnitř reakční směsi a pomáhají nám s měřením. Pak už nám stačí jen porovnat, kolikrát rychleji nebo pomaleji naše reakce běžela vůči standardu, čehož lze docílit měřením koncentrace reaktantů či produktů studované reakce a standardu v libovolném čase během reakce. Tímto přístupem stanovíme relativní rychlostní konstanty obou reakcí a za předpokladu, že známe rychlostní konstantu našeho standardu, i absolutní rychlostní konstanty. Celý přístup samozřejmě záleží na dostupnosti vhodného standardu pro námi studovanou reakci.

Pojďme si metodu stanovení relativních rychlostních konstant ilustrovat na konkrétním příkladu. Chceme ku příkladu stanovit rychlost reakce $OH^\bullet$ radikálu se sérií jednoduchých alkoholů–methanol, ethanol, propanol a butanol, obecně značeny ROH– v plynné fázi za vzniku vody a radikálu $RO^\bullet$. Rychlost těchto reakcí se experimentálně špatně měří a proto využijeme měření relativních rychlostních konstant vůči standardu. Vhodným standardem je pro reakci s $OH^\bullet$ radikálem je cyklohexan (c-C_6H_{12}), pro nějž

můžeme najít v literatuře naměřenou absolutní hodnotu rychlostní konstanty $k_{\text{c-C}_6\text{H}_{12}} = 7.49 \cdot 10^{-12}$ $\text{cm}^3\text{molekula}^{-1}\text{s}^{-1}$. Připravíme tedy plynnou směs vybraného alkoholu ROH a cyklohexanu o známém počátečním složení a přidáme ještě prekurzor OH radikálů např. peroxid vodíku. Reakci iniciujeme pomocí krátkého záblesku UV světla o vlnové délce 254 nm, kterým vygenerujeme $\text{OH}^\bullet$ radikály.

$$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,\text{OH}^\bullet$$

V reakci nám pak budou probíhat dvě bočné reakce

$$\text{OH}^\bullet + \text{ROH} \xrightarrow{k_{\text{ROH}}} \text{RO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{OH}^\bullet + \text{c-C}_6\text{H}_{12} \xrightarrow{k_{\text{c-C}_6\text{H}_{12}}} \text{c-C}_6\text{H}_{11}{}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$$

pro něž se pokusíme odvodit poměr rychlostních konstant. Detailní postup řešení bočných reakcí jsem si představili v sekci 2.4 v odvodili jsme si, že poměr rychlostních konstant je roven poměru produktů, viz rovnice 2.19. V tomto případě by se nám však poměr produktů měřil těžko, budeme si tedy muset odvodit vztah obsahující poměr reaktantů.

Nejdřív si vyjádříme rychlost úbytku obou reaktantů

$$-\frac{\text{d[ROH]}}{\text{d}t} = k_{\text{ROH}}[\text{OH}^\bullet][\text{ROH}] \tag{5.7}$$
$$-\frac{\text{d[c-C}_6\text{H}_{12}]}{\text{d}t} = k_{\text{c-C}_6\text{H}_{12}}[\text{OH}^\bullet][\text{c-C}_6\text{H}_{12}] \tag{5.8}$$

a tyto rovnice mezi sebou podělíme, čímž dostaneme diferenciální rovnici

$$\frac{\text{d[ROH]}}{\text{d[c-C}_6\text{H}_{12}]} = \frac{k_{\text{ROH}}}{k_{\text{c-C}_6\text{H}_{12}}}\frac{\text{[ROH]}}{\text{[c-C}_6\text{H}_{12}]} \tag{5.9}$$

v níž figuruje i požadovaný poměr rychlostních konstant. Rovnici lze vyřešit jednoduše pomocí separace proměnných

$$\int_{[\text{ROH}]_0}^{[\text{ROH}]} \frac{\text{d[ROH]}}{\text{[ROH]}} = \frac{k_{\text{ROH}}}{k_{\text{c-C}_6\text{H}_{12}}} \int_{[\text{c-C}_6\text{H}_{12}]_0}^{[\text{c-C}_6\text{H}_{12}]} \frac{\text{d[c-C}_6\text{H}_{12}]}{\text{[c-C}_6\text{H}_{12}]} \tag{5.10}$$

kde po provedení integrace dostaneme řešení ve tvaru

$$\ln\frac{\text{[ROH]}}{[\text{ROH}]_0} = \frac{k_{\text{ROH}}}{k_{\text{c-C}_6\text{H}_{12}}} \ln\frac{\text{[c-C}_6\text{H}_{12}]}{\text{[c-C}_6\text{H}_{12}]_0} \tag{5.11}$$

Zde už vystupují pouze počáteční a finální koncentrace uhlovodíků ROH a cyklohexanu, které jsme schopni relativně snadno měřit, a poměr rychlostních konstant. Poměr rychlostních konstant získáme proměřením několika počátečních koncentrací, vykreslením naměřených dat do grafu a proložením lineární závislostí. Směrnice této lineární závislosti α bude rovna poměru rychlostních konstant. Odtud můžeme odvodit výsledný vzoreček pro rychlostní konstantu studované reakce $k_{\text{ROH}} = \alpha k_{\text{c-C}_6\text{H}_{12}}$. Konkrétní výsledky pro řadu alkoholů methanol, ethanol, propanol a butanol lze nalézt na obrázku 5.14.

5.9 Kinetika bez hodinek: Dynamické NMR

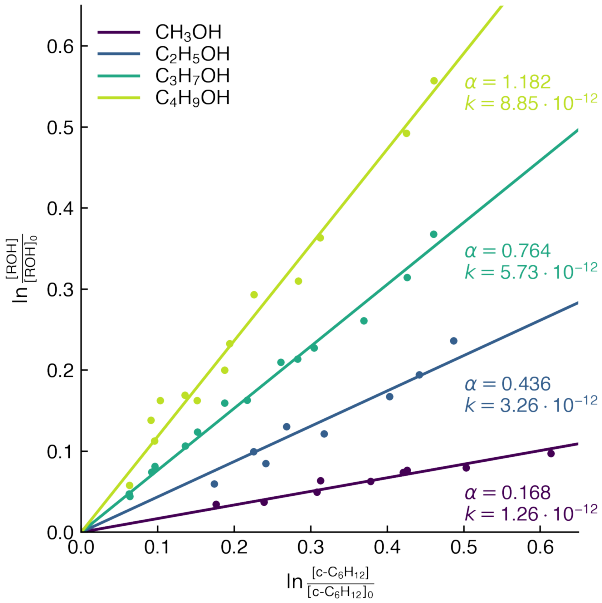
Použití metody Nukleární magnetická rezonance (NMR) spočívá v analýze tvaru píků, které odpovídají produktům studované reakce či často pouze několika formám jedné látky. V závislosti na rozlišení, rozdílu chemických posunů a počtu píků lze poté určit rychlostní konstanty např. izomerizačních reakcí.

Uvažujme molekulu, jejíž vzorec je na obrázku 5.15 (a), a soustřeďme se na atom dusíku a jeho okolí. Substituenty na atomu dusíku nejsou v jedné rovině, ale společně s nevazebným elektronovým párem míří do vrcholů tetraedru. Existují tak dvě uspořádání substituentů – tato jsou zobrazena na obrázku 5.15 (b) a (c). Žádné z těchto dvou uspořádání není rigidní – molekula neustále přechází mezi oběma formami, což si lze představit tak, že se CF_3 skupina vyklápí „před nárysnu“ a „za nárysnu“.

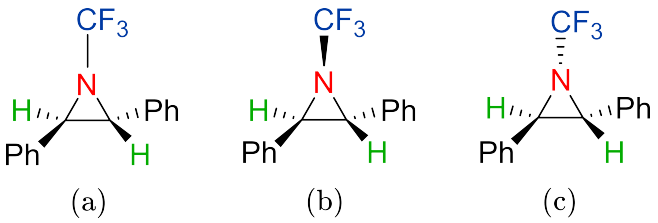
Nyní se zaměřme na atomy vodíku zeleně označené na obrázku 5.15. Kdyby nebyla CF_3 skupina vykloněná před nebo za nárysnu, byly by tyto atomy vodíku ekvivalentní (jako na obrázku 5.15 (a)). Avšak v situaci, kdy je CF_3 skupina z roviny vychýlena, je vždy k jednomu z atomů vodíku „nakloněna“ a od druhého „odkloněna“ (obrázky 5.15 (b) a (c)), a tedy je k jednomu vodíku blíž a od druhého dál. Tyto vodíky tak pak již tedy ekvivalentní nejsou.

Představme si, že bychom provedli ^{1}H NMR měření těchto vodíků. Takové měření neproběhne „hned“, v jeden okamžik, ale zabírá určitý časový interval. Když pak bude prokmitávání molekuly mezi oběma svými formami (obrázek 5.15 (b) a (c)) rychlejší než samotné měření, nebudeme oba izomery schopni rozlišit a náš naměřený signál bude odpovídat jejich „časovému průměru“. Takovýmto „průměrem“ je právě planární systém na obrázku 5.15 (a). V tomto měření tak oba vodíky budou vystupovat jako ekvivalentní, a ve výsledném spektru tak uvidíme pouze jeden signál.

Kdyby se nám však podařilo překmitávání mezi oběma formami dostatečně zpomalit, mohli bychom některou ze dvou forem měřením zachytit. Ve výsledném spektru bychom pak viděli dva signály od-



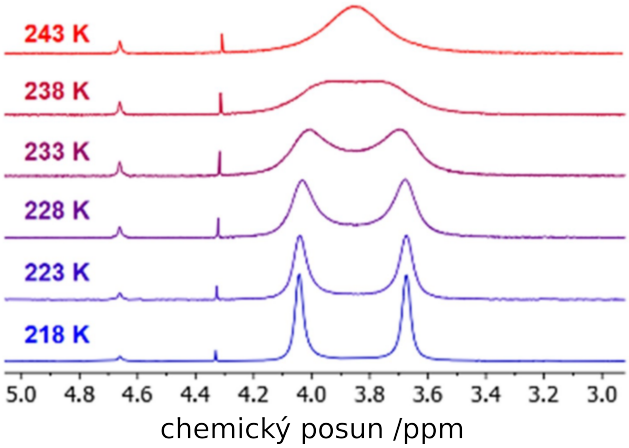
Obr. 5.14: Ukázka určení rychlostní konstanty k_{ROH} pomocí metody stanovení relativních rychlostních konstant pro methanol, ethanol, propanol a butanol. Data byla převzata z *Int. J. Chem. Kinet.*, **1990**, *22*, 1111–1126 a proložena lineární funkcí. Výsledné absolutní rychlostní konstanty uvedené v jednotkách $\mathrm{cm^3 molekula^{-1} s^{-1}}$ byly získány vůči referenční hodnotě $k_{\text{c-}C_6H_{12}} = 7.49 \cdot 10^{-12}$ $\mathrm{cm^3 molekula^{-1} s^{-1}}$ jako $k_{\mathrm{ROH}} = \alpha k_{\text{c-}C_6H_{12}}$.



Obr. 5.15: (a) Strukturní vzorec popisované molekuly bez vyznačení stereochemie na atomu dusíku. (b) a (c) Dva izomery popisované molekuly s vyznačenou stereochemií na atomu dusíku.

povídající jednotlivým nyní již neekvivalentím vodíkům. Jak takového zpomalení můžeme dosáhnout? Např. dostatečným ochlazením vzorku. Rychlost onoho překmitávání totiž roste s teplotou. Když vzorek dostatečně zchladíme, může se překmitávání zpomalit natolik, že NMR měření zachytí právě jednu vychýlenou formu, a ve spektru tak uvidíme oba – v této formě neekvivalentní – vodíky.

^{1}H NMR spektra naší molekuly měřená při různých teplotách jsou na obrázku 5.16. Při nízké teplotě (218 K) jsou v rozmezí 3,6 až 4,2 ppm vidět dva píky, které odpovídají dvěma neekvivalentním atomům vodíku. Jakmile začneme teplotu zvyšovat, překmitávání mezi oběma formami se začne zrychlovat a my budeme měřit „více a více zprůměrovaný signál“ obou forem, což se ve spektru projeví tak, že se píky začnou postupně více a více spojovat do jednoho, až nakonec zůstane jediný pík (při 243 K) při chemickém posunu odpovídajícím průměru posunů obou původních. Z měření takovéto teplotně závislé sekvence lze následně vyhodnotit **rychlostní konstantu** měřeného děje.



Obr. 5.16: ^{1}H NMR spektra molekuly z obrázku 5.15 při různých teplotách. Data převzata z *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202315162.

6 Chemická kinetika a reakční mechanismy

6.1 Varování: reakce vodíku s jódem

V úvodní kapitole jsme se seznámili s van't Hoffovou podmínkou, podle níž pro rychlostní rovnice elementární reakce

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} \longrightarrow r\,\mathrm{R} + s\,\mathrm{S}$$

musí mít tvar

$$v = k c_\mathrm{A}^a c_\mathrm{B}^b$$

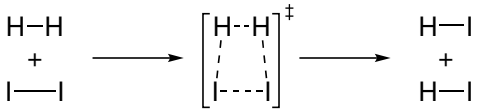
Na historicky významném příkladu si nyní budeme ilustrovat, že opačné tvrzení neplatí. Max Bodenstein roku 1894 zjistil, že reakce

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

se řídí rychlostní rovnicí

$$v = k_\mathrm{exp} c_{\mathrm{H_2}} c_{\mathrm{I_2}}$$

Dnes víme, že tento tvar pouze *nevylučuje*, že by reakce vodíku s jódem mohla být elementární, ale zároveň tento mechanismus nedokazuje. Vědom si toho byl i samotný Bodenstein, který už ve své původní publikaci (*Z. fur Phys. Chem.*, **1894**) navrhl několik alternativních mechanismů, které této rychlostní rovnici odpovídají. Přesto byla reakce vodíku s jódem dlouhou dobu považována za „učebnicový" příklad (viz např. práce G. N. Lewise či C. N. Hinshelwooda) bimolekulární elementární reakce vedoucí přes čtyřstředový transitní stav (viz Obr. 6.1).



Obr. 6.1: Předpokládaný průběh bimolekulární srážky molekuly vodíku a jódu (tento mechanismus byl vyvrácen, viz text).

Proti tomuto návrhu nicméně stojí několik námitek. Předně, aktivační bariéra vypočítaná kvantově-chemickými metodami pro tento tranzitní stav je nezanedbatelně vyšší než experimentálně zjištěná hodnota (171 kJ $\mathrm{mol^{-1}}$). O těchto metodách pochopitelně ani Bodenstein ani Lewis neměli ani tušení. Další protiargument přinášejí experimenty s molekulovými paprsky, které ukazují, že samotná srážka molekuly vodíku a jódu ke vzniku jodovodíku nevede. Tyto experimenty byly prováděny v šedesátých letech.

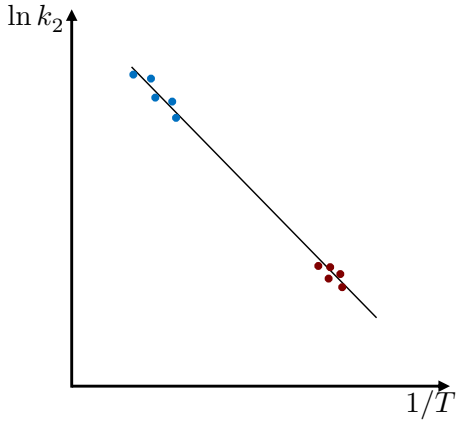
O objasnění skutečného mechanismu se zasloužil John H. Sullivan na konci šedesátých let (v roce 1967). Napadlo jej reakci vodíku s jódem iniciovat fotochemicky. Sullivanova představa byla taková, že při termálně aktivované reakci se nejprve rychle ustaví rovnováha mezi molekulou $\mathrm{I_2}$ a radikály I, které pak pomalu reagují s molekulou $\mathrm{H_2}$

$$\mathrm{I_2} \overset{K}{\rightleftharpoons} 2\,\mathrm{I}\ \text{(rychle)}$$
$$2\,\mathrm{I} + \mathrm{H_2} \xrightarrow{k_2} 2\,\mathrm{HI}\ \text{(pomalu)}$$

Tento mechanismus vede ke stejnému tvaru rychlostní rovnice, jako kdyby reakce byla elementární, za termálních podmínek jsou tedy oba mechanismy kineticky nerozlišitelné (což věděl už Bodenstein, viz box níže). Jiná situace však nastane, když reakci iniciujeme laserem (za nízkých teplot, kdy lze termální mechanismus zanedbat). V tomto případě se ustavuje stacionární koncentrace radikálů I ($c_{\mathrm{I,\,SS}}$), která je úměrná intenzitě dopadajícího světla. Reakční rychlost je pak dána vztahem

$$v = k_2 c_{\mathrm{I,\,SS}}^2 c_{\mathrm{H_2}}$$

měla by tedy být úměrná intenzitě světla. To Sullivan skutečně pozoroval, čímž potvrdil navržený mechanismus reakce $\mathrm{H_2} + \mathrm{I_2}$ za fotochemických podmínek. Sullivan šel však ve svých úvahách ještě dále a stanovil teplotní závislost rychlostní konstanty k_2. Zjistil, že parametry Arrheniovy rovnice pro rychlostní konstanty k_2 naměřené při nízkých teplotách (fotochemická aktivace) jsou *stejné* jako při měření při vysokých teplotách (termální aktivace), viz Obr. 6.2. Tímto Sullivan dokázal, že reakce radikálů I s molekulou $\mathrm{H_2}$ je rychlost určujícím krokem nejen fotochemicky, ale i termálně aktivované reakce vodíku s jódem.[1]



Obr. 6.2: Schématické znázornění Arrheniova výnosu pro reakci $2\,\mathrm{I} + \mathrm{H_2}$ pro data pozorovaná při fotochemické aktivaci (červené body) a při termální aktivaci (modré body).

Odvození: různé mechanismy, stejná rychlostní rovnice

Předpokládejme, že reakce $\mathrm{H_2} + \mathrm{I_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{HI}$ je popsána mechanismem

$$\mathrm{I_2} \overset{K}{\rightleftharpoons} 2\,\mathrm{I}\ \text{(rychle)}$$
$$2\,\mathrm{I} + \mathrm{H_2} \xrightarrow{k_2} 2\,\mathrm{HI}\ \text{(pomalu)}$$

Reakční rychlost můžeme definovat pomocí časové změny koncentrace HI, tj.

$$v = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{HI}}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2}k_2 c_{\mathrm{I}}^2 c_{\mathrm{H_2}}$$

Koncentraci c_{I} můžeme vyjádřit z podmínky rychle se ustavující rovnováhy

$$K = \frac{c_{\mathrm{I}}^2}{c_{\mathrm{I_2}}} \implies c_{\mathrm{I}} = \sqrt{K c_{\mathrm{I_2}}}$$

[1] Trimolekulární srážce $2\,\mathrm{I} + \mathrm{H_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{HI}$ může dále konkurovat např. mechanismus vedoucí přes tvorbu van der Waalsova komplexu $\mathrm{H_2I}$ ($\mathrm{I} + \mathrm{H_2} \rightleftharpoons \mathrm{H_2I}$, $\mathrm{I} + \mathrm{H_2I} \rightleftharpoons 2\,\mathrm{HI}$). Tento mechanismus je opět kineticky ekvivalentní s předchozími.

Po dosazení do rychlostní rovnice nyní získáme

$$v = \frac{1}{2} k_2 c_{\mathrm{I}}^2 c_{\mathrm{H_2}} = \frac{1}{2} k_2 K c_{\mathrm{H_2}} c_{\mathrm{I_2}}$$

Získaná rychlostní rovnice tak odpovídá experimentu, pokud za rychlostní konstantu k_{exp} označíme součin $k_2 K$. Vidíme tedy, že dva různé mechanismy (popř. i více) mohou vést ke stejnému tvaru rychlostní rovnice. Identifikaci správného mechanismu proto musíme provést pomocí dalších experimentů.
Zabývejme se ještě teplotní závislostí konstanty k_{exp}, která vyplývá z nalezeného vztahu $k_{\mathrm{exp}} = k_2 K$. Pro konstanty k_2, K můžeme předpokládat teplotní závislosti ve tvaru

$$k_2 = A \mathrm{e}^{-\frac{E_{\mathrm{A}}}{RT}}$$
$$K = C \mathrm{e}^{-\frac{D_{\mathrm{e}}}{RT}}$$

kde E_{A} je aktivační energie druhého kroku, D_{e} je disociační energie molekuly jódu a A, C jsou předexponenciální faktory. Součin těchto konstant je

$$k_{\mathrm{exp}} = k_2 K = AC \mathrm{e}^{-\frac{D_{\mathrm{e}} + E_{\mathrm{A}}}{RT}}$$

Vidíme, že „efektivní“ aktivační energie ve výsledné Arrheniově rovnici pro konstantu k_{exp} je dána součtem energií $D_{\mathrm{e}} + E_{\mathrm{A}}$. Hodnota tohoto součtu je

$$D_{\mathrm{e}} + E_{\mathrm{A}} = (149 + 21)\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} = 170\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

což je v dobrém souhlasu s experimentálně pozorovanou aktivační bariérou reakce $\mathrm{H_2} + \mathrm{I_2}$ (171 kJ mol^{-1}).

6.2 Vyvozování reakčních mechanismů z kinetických dat

Příklad reakce jódu s vodíkem nám ukazuje, že identifikovat reakční mechanismus z naměřených kinetických dat je často nejen obtížné ale také zavádějící. Chceme-li tedy z kinetických dat stanovit mechanismus reakce, musíme být obezřetní s interpretací a vždy brát v potaz i alternativní mechanismy. Striktně vzato můžeme mechanismus chemické reakce kinetickými metodami pouze vyvrátit, nikoliv plně dokázat. Pokud námi navržený mechanismus sedí na kinetická data, víme pouze, že ho nemůžeme vyloučit. Po kinetice by na řadu měly přijít další experimenty (spektroskopie), případně výpočty.

V této kapitole představíme postupy, jak je možné dedukovat mechanismus chemické reakce z kinetických dat. Budeme předpokládat, že máme experimentálně naměřený časový vývoj koncentrací všech zúčastněných částic, z nichž se budeme učit navrhovat mechanismus. Neexistuje přitom žádný zaručený postup, který by nás s jistotou dovedl ke správnému výsledku. Odvozování mechanismů chemických reakcí je z velké části založeno na zkušenosti a chemické intuici, kterou můžeme vybudovat pouze praxí. Podle toho budeme též postupovat v našem výkladu: postupně si představíme konkrétní i obecné příklady, na nichž si ukážeme principy, kterými si můžeme při odvozování mechanismu vypomoci.

6.2.1 Vyloučení elementární reakce

Začněme nejdříve v obecné rovině s případy, kdy můžeme s jistotou vyloučit, že se jedná o elementární reakci.

Poznatek: Reakce, pro něž se rychlost úbytku reaktantů nerovná rychlosti vzniku produktů, nemohou být reakcemi elementárními.

Jasným způsobem, jak vyloučit elementární reakci je srovnání reakčních rychlostí reaktantů a produktů. Jak jsme si ukázali v kapitole 1, pro reakci typu $r\,\mathrm{R} \longrightarrow p\,\mathrm{P}$ máme reakční rychlost definovanou následujícím způsobem

$$v = -\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{R}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{p}\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{P}}{\mathrm{d}t} \tag{6.1}$$

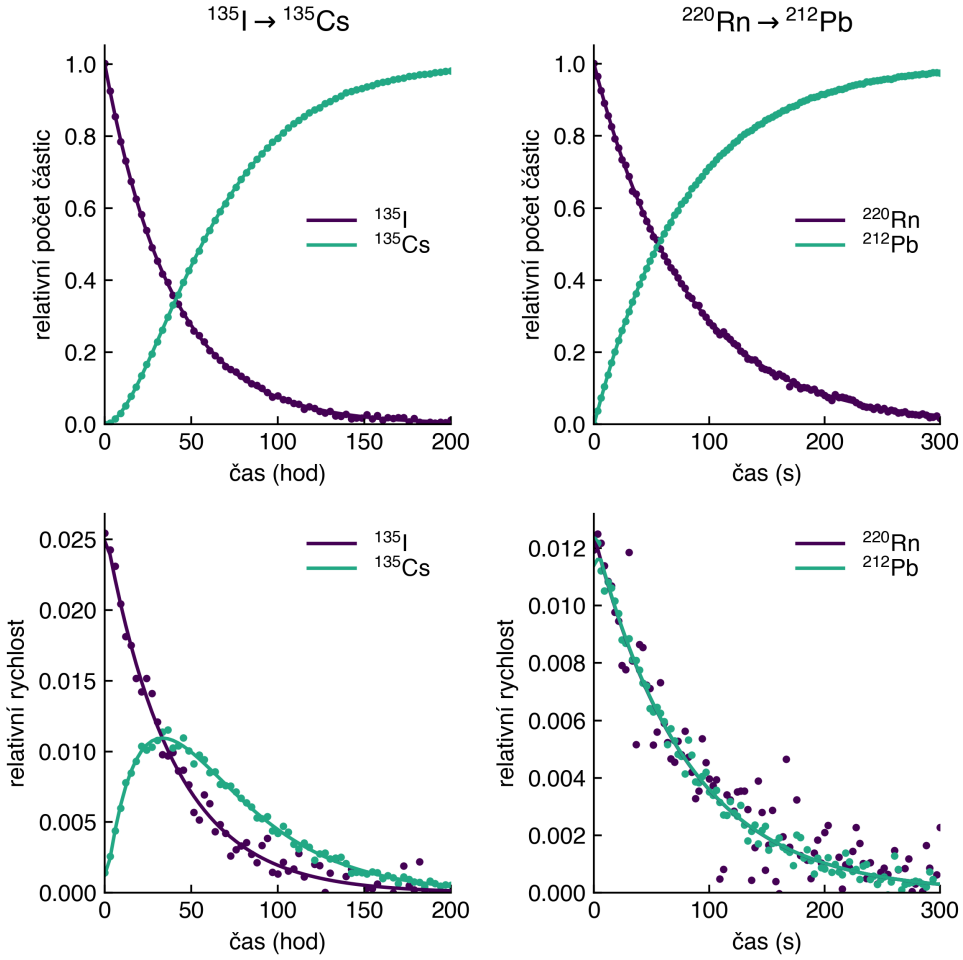
Pro elementární reakci tudíž musí platit, že rychlost vzniku produktů je stejná jako rychlost zániku reaktantů. Pokud srovnáním obou rychlostí dojdeme k nerovnosti, tedy

$$-\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{R}}{\mathrm{d}t} \neq \frac{1}{p}\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{P}}{\mathrm{d}t} \tag{6.2}$$

pak s jistotou víme, že se nejedná o elementární reakci. Z předchozí nerovnosti vyplývá, že se v reakci zjevně akumuluje nějaký meziprodukt. Reakce tudíž nemůže být elementární, nýbrž bude reakcí složenou. Meziprodukt bychom v takovémto případě měli být schopni experimentálně identifikovat na časové škále kinetického měření, což nám pomůže s hledáním reakčního mechanismu.

Příklad 6.1

Zadání: Laboratorně byl studován radioaktivní rozpad dvou izotopů: ^{135}I na ^{135}Cs a ^{220}Rn na ^{212}Pb. Monitorováním počtu částic byla získána následující data, kde reakční rychlosti byly spočteny pomocí numerické derivace experimentálních dat. Plné čáry pak odpovídají nafitovaným datům a jejich derivaci. Na základě předložených dat rozhodněte, zda-li můžeme některou z reakcí rovnou vyloučit jako elementární proces.



Řešení: První reakce $^{135}\mathrm{I} \longrightarrow 135\mathrm{Cs}$ nemůže být elementárním dějem, jelikož rychlost vzniku produktu se nerovná rychlosti vzniku reaktantu. Všimněme si, že podobný názor by bylo možné získat i z pohledu na relativní počty částic, zde je ovšem rozdíl mnohem obtížněji rozeznatelný. Je tedy zjevné, že v reakci se musí akumulovat meziprodukt, který bychom měli být schopni detekovat. Skutečný rozpad $^{135}\mathrm{I}$ probíhá následujícím schématem

$$^{135}\mathrm{I} \xrightarrow{\tau_{1/2} = 6{,}58\,\mathrm{hod}} {}^{135}\mathrm{Xe} \xrightarrow{\tau_{1/2} = 9{,}14\,\mathrm{hod}} {}^{135}\mathrm{Cs}$$

chybějícím meziproduktem je tedy $^{135}\mathrm{Xe}$.
V druhém případě rozpadu $^{220}\mathrm{Rn}$ na $^{212}\mathrm{Pb}$ je rychlost vzniku produktu shodná s rychlostí zániku reaktantu, nemůžeme tudíž vyloučit, že by se jednalo o elementární děj. V tomto konkrétním případě si však můžeme pomoci nukleonovými čísly izotopů. Rozdíl nukleonových čísel radonu a olova odpovídá osmi nukleonům. Ztrátu osmi nukleonů jsme pak nejjednodušeji schopni vysvětlit vyzářením dvou α částic. Můžeme tedy předpokládat, že dochází k následnému dvojnásobnému α rozpadu, přičemž rozpad meziproduktu vzniklém v prvním kroku musí být natolik rychlý, že ho nebudeme schopni zaznamenat. To odpovídá i skutečnosti, jelikož rozpad radonu na olovo probíhá přes polonium:

$$^{220}\mathrm{Rn} \xrightarrow{\tau_{1/2} = 55{,}6\,\mathrm{s}} {}^{216}\mathrm{Po} \xrightarrow{\tau_{1/2} = 0{,}145\,\mathrm{s}} {}^{212}\mathrm{Pb}$$

Vidíme, že rozpad meziproduktu polonia má řádově kratší dobu života, a tedy řádově větší rychlostní konstantu. Polonium je proto těžké jako meziprodukt zachytit a na první pohled se může zdát, že se jedná o elementární reakci. Výše zmíněné má však jeden další důsledek, umožňuje nám pro kinetiku použít aproximaci stacionárního stavu, viz následující odstavec.

Poznatek: Reakce nultého řádu nemohou být elementární, nesplňují totiž van't Hoffovu podmínku.

Pro reakce se reaktivním meziproduktem je výše zmíněná podmínka rovnosti úbytku koncentrace reaktantů a přírůstku koncentrace produktů většnnou dobře splněna. Pokud ale experiment poskytuje kinetiku nultého řádu s rychlostní rovnicí

$$v = k \tag{6.3}$$

nemůže se jednat o elementární reakci. Van't Hoffova podmínka pro elementární reakce totiž požaduje, aby se v rychlostní rovnici vyskytovaly koncentrace všech reaktantu umocněné na jejich stechiometrické koeficienty. Rovnice (6.3) by pak ve spojení s van't Hoffovou podmínkou tvrdila, že reakce žádné reaktanty nemá a produkty se prostě objevují sami od sebe z vakua s konstantní rychlostí.[2] Reakce nultého řádu jsou tedy vždy vždy reakcemi složenými. Typickým příkladem může být enzymová kinetika při přebytku substrátu.

Poznatek: Rychle probíhající reakce třetího a vyššího řádu zpravidla nebývají elementární.

K podobnému výsledku dojdeme i pro reakce třetího a vyššího řádu. Jak se totiž dozvíme v kapitole 11, kde se budeme zabývat teorií chemické kinetiky, je pro reakci nutné, aby se reaktanty srazily současně. Zatímco pro reakci prvního řádu se molekula rozpadá sama od sebe a srážek není třeba, pro reakci druhého řádu už se musí oba reaktanty srazit, aby reakce mohla proběhnout. Pro reakci třetího řádu pak požadujeme, aby se všechny tři reaktanty srazily zároveň, má-li být reakce elementární. Současná srážka tří částic najednou je ovšem velmi málo pravděpodobná a taková reakce by probíhala opravdu jen velmi pomalu. Mnohem pravděpodobnější je, že se nejdříve srazí dva reaktanty, vytvoří meziprodukt a tento meziprodukt se pak srazí se třetím reaktantem. To už ale není reakce elementární, nýbrž reakce složená následná. Máme-li tedy rychle probíhající kinetiku třetího řádu, můžeme s vysokou pravděpodobností vyloučit elementární reakci.[3] Pro reakce vyššího než třetího řádu platí tento poznatek o to více, jelikož srážka čtyřech či více částic současně je opravdu velmi málo pravděpodobná.

Příklad 6.2

Zadání: Identifikujte, které z následujících reakcí s jistotou neodpovídají elementárním reakcím:

a) Bimolekulární reakce $H_2 + I_2 \longrightarrow 2\,HI$ s rychlostní rovnicí $v = k_1 c_{H_2} c_{I_2}$.

b) Rychle probíhající trimolekulární reakce $EtOH + H_2C{=}O \xrightarrow{H^+} EtOCH_2OH$ s rychlostní rovnicí $v = k_2 c_{EtOH} c_{H_2C=O} c_{H^+}$.

c) Rozpad oxidu dusného v přítomnosti rozžhaveného niklového drátku, $2\,N_2O \longrightarrow 2\,N_2 + O_2$, se řídí následující rychlostní rovnicí $v = k$.

d) Bromace acetonu probíhající za kyselé katalýzy, $Br_2 + CH_3COCH_3 \xrightarrow{H^+} CH_3COCH_2Br + HBr$, se řídí rychlostní rovnicí ve tvaru $v = k c_{CH_3COCH_3} c_{H^+}$.

[2] Částice „objevující" se z vakua nejsou zcela v rozporu s fyzikálními zákony, ve částicové fyzice jsou tzv. fluktuace vakua dobře popsaným jevem, který stojí například za zářením černých děr.

[3] Reakce třetího řádu jsou typické v mezihvězdném prostor, kde třetí částice z pravidla odnáší přebytečnou energii uvolněnou reakcí prvních dvou částic, která se ve vesmírném vakuu nemá kam vstřebat. Tyto reakce jsou velmi pomalé už jen kvůli nízkým koncentracím částic a mohou hrát roli jen na dlouhých časových škálách. Ve vývoji vesmíru, kde jsou miliony let pouze letmým okamžikem, však hrají roli zásadní. Elementární reakce třetího řádu jsou důležité i v jiných dějích, v chemii atmosféry a v chemii spalování.

Řešení: Jako elementární reakce můžeme vyloučit reakci b), jelikož se jedná o rychle probíhající reakci třetího řádu, reakci c), protože se jedná o reakci nultého řádu, a reakci d), která nesplňuje van't Hoffovu podmínku. U reakce a) nemůžeme vyloučit elementární reakci, viz varování na začátku kapitoly.

6.2.2 Aproximace stacionárního stavu a mechanismy reakcí

Poznatek: Pro reakce, kde se rychlost úbytku reaktantů rovná rychlosti vzniku produktů, můžeme použít aproximaci stacionárního stavu.

Pojďme se teď ještě vrátit k poslednímu příkladu srovnání rychlosti vzniku produktů a úbytku reaktantů. Co v případě, že se tyto rychlosti rovnají? Můžeme v tomto případě říct, že se jedná o reakci elementární? Odpověď zní ne, reakci nemůžeme prohlásit za elementární s určitostí. Víme ale, že případné meziprodukty vyskytující se v reakci vznikají stejně rychle jako zanikají. Poctivý čtenář si jistě vzpomene, že toto tvrzení je podmínkou pro použití metody aproximace stacionárního stavu, o níž jsme mluvili v podkapitole 3.2.1. Pro takovéto případy proto můžeme použít aproximaci stacionárního stavu, jež nám zásadně zjednoduší matematické zpracování kinetických rovnic.

Příklad 6.3

Zadání: S použitím aproximace stacionárního ukažte, že rychlostní rovnice pro rozpad radonu na olovo z předchozího příkladu, odpovídá kinetice prvního řádu.

$$^{220}\mathrm{Rn} \xrightarrow{\tau_{1/2} = 55{,}6\,\mathrm{s}} {}^{216}\mathrm{Po} \xrightarrow{\tau_{1/2} = 0{,}145\,\mathrm{s}} {}^{212}\mathrm{Pb}$$

Řešení: Zapišme nejdříve kinetické rovnice, které vypadají následovně

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d[Rn]}}{\mathrm{d}t} &= -k_1[\mathrm{Rn}]\\ \frac{\mathrm{d[Po]}}{\mathrm{d}t} &= k_1[\mathrm{Rn}] - k_2[\mathrm{Po}]\\ \frac{\mathrm{d[Pb]}}{\mathrm{d}t} &= k_2[\mathrm{Po}]\end{aligned}$$

Jelikož je polonium rychle reagující meziprodukt, tedy $k_1 \ll k_2$, můžeme pro něj zapsat podmínku stacionárního stavu

$$\frac{\mathrm{d[Po]}}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{Rn}] - k_2[\mathrm{Po}] \approx 0$$

z níž vyplývá

$$k_1[\mathrm{Rn}] = k_2[\mathrm{Po}]$$

Rychlost vzniku produktu tedy můžeme přepsat následujícím způsobem

$$\frac{\mathrm{d[Pb]}}{\mathrm{d}t} = k_2[\mathrm{Po}] = k_1[\mathrm{Rn}]$$

což odpovídá reakci prvního řádu s rychlostní konstantou

$$k_1 = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{\ln 2}{55{,}6} = 0{,}0125\ \mathrm{s}^{-1}$$

6.2.3 Mechanismy katalyzovaných reakcí

Poznatek: Obsahuje-li reakce katalyzátor, nejde o elementární reakci. Pro katalyzátor pak zpravidla můžeme použít aproximaci stacionárního stavu.

Pojďme se teď podívat, jak se koncentrace katalyzátoru dostane do rychlostní rovnice. Vezměme si příklad redukce železitého iontu vanaditým iontem za katalýzy pomocí měďnatých iontů. Celkovou reakci můžeme shrnout následovně

$$\mathrm{Fe^{3+}} + \mathrm{V^{3+}} \xrightarrow{\mathrm{Cu^{2+}}} \mathrm{Fe^{2+}} + \mathrm{V^{4+}}$$

Pro niž byla experimentálně zjištěna rychlostní rovnice ve tvaru

$$v = k_{\mathrm{exp}}[\mathrm{V^{3+}}][\mathrm{Cu^{2+}}] \tag{6.4}$$

Navrhněme nyní reakční mechanismu v souladu s naměřenou kinetikou i s fyzikálními principy. Na první pohled je zjevné, že se nejedná o elementární reakci, jelikož není splněna van't Hoffova podmínka. Reakce by v principu mohla probíhat jako elementární - dva ionty by se přiblížily a vyměnily by si elektron. Problémem ale nejspíše bude elektrostatická interakce, jelikož trojnásobně nabité ionty železa a vanadu se budou i v roztoku silně odpuzovat. Reakce jednoho z iontů s pouze dvojnásobně nabitou mědí bude doprovázena menší aktivační bariérou: ačkoliv zde bude stále silné odpuzování, bude menší než u trojnásobně nabitých částic. Se kterým iontem ale bude měď reagovat? Z anorganické chemie víme, že stabilní oxidační čísla mědi jsou I a II, měďnaté ionty se tudíž budou spíše redukovat na měďné ionty. Proto měďnaté ionty budou reagovat s ionty vanaditými, jež se musí v reakci oxidovat. Prvním krokem mechanismu pak nejspíše bude

$$\mathrm{Cu^{2+}} + \mathrm{V^{3+}} \xrightarrow{k_1} \mathrm{Cu^{+}} + \mathrm{V^{4+}}$$

Protože vzniklé měďné ionty nejsou v celkovém reakčním schématu produktem, musí se oxidovat zpět na ionty měďné. Oxidačním činidlem bude v tomto případě železo, které se samo redukuje na železnaté ionty:

$$\mathrm{Cu^{+}} + \mathrm{Fe^{3+}} \xrightarrow{k_2} \mathrm{Cu^{2+}} + \mathrm{Fe^{2+}}$$

I v případě této reakce je elektrostatická repulze významně nižší než u trojnásobně nabitých iontů, je dokonce i nižší než v případě prvního kroku, kde měď nese dvojnásobný kladný náboj. Lze proto předpokládat, že měďné iontu budou reagovat rychleji než měďnaté ionty a budou tak vytvářet reaktivní meziprodukt. Proto pro měďné ionty můžeme použít aproximaci stacionárního stavu.

Rychlost vzniku produktů a tedy i rychlost reakce zapíšeme dle navrženého mechanismu jako

$$v = k_2[\mathrm{Fe^{3+}}][\mathrm{Cu^{+}}] \tag{6.5}$$

Pro reaktivní meziprodukt napíšeme dle navrženého mechanismu kinetickou rovnici a použijeme aproximaci stacionárního stavu

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{Cu^{+}}]}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{V^{3+}}][\mathrm{Cu^{2+}}] - k_2[\mathrm{Fe^{3+}}][\mathrm{Cu^{+}}] \approx 0 \tag{6.6}$$

Dosazením rovnice (6.6) do rovnice (6.5) pak získáme výsledný vztah pro reakční rychlost

$$v = k_1[\mathrm{V}^{3+}][\mathrm{Cu}^{2+}]$$

Srovnáme-li výsledek pro námi navrženým mechanismus s experimentální rovnicí (6.4), zjistíme, že $k_{\mathrm{exp}} = k_1$. Námi navržený mechanismu je tedy v souladu s experimentem. Připomeňme si, že díky tomu ho pouze nemůžeme vyloučit jako špatný mechanismus. Neznamená to však, že se jedná o mechanismus správný.

Příklad 6.4

Zadání: Bromace acetonu za kyselé katalýzy probíhá podle následující souhrnné rovnice

$$\mathrm{Br_2} + \mathrm{CH_3C(=O)CH_3} \xrightarrow{\mathrm{H^+}} \mathrm{CH_3C(=O)CH_2Br} + \mathrm{HBr}$$

Experimentálně byla při vyšších koncentracích bromu pro tuto reakci naměřená rychlostní rovnice ve tvaru

$$v = k_{\mathrm{exp}}[\mathrm{CH_3C(=O)CH_3}][\mathrm{H^+}]$$

Navrhněte mechanismus reakce a ukažte, že vede ke stejné rychlostní rovnici.

Řešení: Reakce je kysele katalyzována, s jistotou tak víme, že se nejedná o elementární reakci a pro vysvětlení mechanismu musíme hledat složené reakční schéma. Katalyzátor, v našem případě proton, bude nejspíš nejdříve reagovat s jedním z reaktantů za tvorby meziproduktu, který následně zreaguje s druhým reaktantem. Zapojením chemické intuice a znalostí organické chemie můžeme navrhnout, že pravděpodobným prvním krokem mechanismu bude protonace acetonu, který se na rozdíl od bromu poměrně snadno protonuje na keto skupině ($\mathrm{p}K_{\mathrm{a}}$ protonovaného acetonu má hodnotu asi $-7{,}5$). Že první krok mechanismu obsahuje aceton a ne brom nám naznačuje i předchozí příklad vanadu a železa, kde se v rychlostní rovnici vyskytovala pouze koncentrace první reagující sloučeniny, v předchozím příkladě vanadu. Proto i při bromaci acetonu můžeme na základě rychlostní rovnice předpokládat, že první krok bude reakce katalyzátoru s acetonem. Nezapomeňme, že acidobazické reakce zpravidla vratné, a proto musíme pro protonaci acetonu uvažovat rovnovážnou reakci:

$$\mathrm{CH_3C(=O)CH_3} + \mathrm{H^+} \overset{K_1}{\rightleftharpoons} \mathrm{CH_3C(=OH^+)CH_3}$$

Protonovaný aceton se pak může rozpadat za vzniku enol formy. Z organické chemie si pak pamatujeme, že brom se dokáže navázat na dvojnou vazbu, což bude posledním krokem našeho mechanismu:

$$\mathrm{CH_3C(=OH^+)CH_3} \xrightarrow{k_2} \mathrm{CH_2{=}C(OH)CH_3} + \mathrm{H^+}$$
$$\mathrm{CH_2{=}C(OH)CH_3} + \mathrm{Br_2} \xrightarrow{k_3} \mathrm{CH_3C(=O)CH_2Br} + \mathrm{HBr}$$

Druhá reakce s bromem je ve skutečnosti vícekroková, my ale zbylé kroky můžeme přeskočit, jelikož jsou v porovnání se zbytkem mechanismu výrazně rychlejší.
Odvoďme si nyní rychlostní rovnici pro navržené schéma. Rychlost vzniku produktu vychází z poslední reakce jako

$$v = k_3[\mathrm{CH_2{=}C(OH)CH_3}][\mathrm{Br_2}] \tag{6.7}$$

kde vystupuje známá koncentrace bromu a neznámá koncentrace meziproduktu enolu. Enol forma acetonu vzniká pomalým přesmykem protonovaného acetonu a zaniká bromací. Bromace enolu je oproti přesmyku značně rychlejší, proto enol můžeme považovat za reaktivní meziprodukt a uvažovat pro něj aproximaci stacionárního stavu:

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{CH_2{=}C(OH)CH_3}]}{\mathrm{d}t} = k_2[\mathrm{CH_3C(=OH^+)CH_3}] - k_3[\mathrm{CH_2{=}C(OH)CH_3}][\mathrm{Br_2}] \approx 0 \tag{6.8}$$

Dosazením rovnice (6.8) do (6.7) přejde vztah pro rychlost reakce na následující vztah

$$v = k_2[\mathrm{CH_3C(=OH^+)CH_3}] \tag{6.9}$$

kde vystupuje pouze koncentrace protonovaného acetonu. Jelikož protonace je zpravidla velmi rychlá rovnovážná reakce, můžeme pro ni uvažovat aproximaci rychle se ustavující rovnováhy:

$$K_1 = \frac{[\mathrm{CH_3C(=OH^+)CH_3}]}{[\mathrm{CH_3C(=O)CH_3}][\mathrm{H^+}]}$$

Poslední rovnice pak převede rovnici (6.9) na výsledný tvar

$$v = k_2 K_1[\mathrm{CH_3C(=O)CH_3}][\mathrm{H^+}]$$

který je ve shodě s experimentem, přičemž experimentální rychlostní konstanta má tvar $k_{\mathrm{exp}} = k_2 K_1$. Navržený mechanismus tedy není v rozporu s experimentem a představuje možného kandidáta na pravý reakční mechanismus.

Komentář: V příkladě katalyzované reakce železa s vanadem jsme aproximaci stacionárního stavu použili přímo pro katalyzátor, byť ve formě meziproduktu $\mathrm{Cu^+}$. Příklad bromace acetonu se na první pohled může zdát v rozporu s výše řečeným, jelikož jsme pro proton ani jeho meziprodukt (protonovaný aceton) aproximaci stacionárního stavu nepoužili. Bromace acetonu však představuje komplexnější mechanismus, kde reakce prvního reaktantu (acetonu) s katalyzátorem probíhá na rozdíl od vanadu s mědí dvěma kroky. Katalyzátor se nejdříve vratně naváže na reaktant (protonace acetonu), načež dochází k druhému kroku, kdy reaktant zreaguje (přesmyk na enol formu) a katalyzátor opouští reakci. Aproximaci stacionární stavu tomto případě můžeme použít právě až pro enol formu. Bromace acetonu je tedy plně v souladu s výše řečeným poznatkem, pouze ho skrývá pod háv složitějšího mechanismu.

6.2.4 Mechanismy inhibovaných reakcí

Poznatek: Inhibitory se zpravidla vyskytují v rychlostní rovnici ve jmenovateli.

Opačným příkladem k chemické katalýze je inhibice, při níž některá z částic v reakční směsi snižuje reakční rychlost – jde tedy opět katalýzu, ale negativní. Inhibici si ilustrujeme na reakci jodidového aniontu s aniontem chlorným ve vodném roztoku, která probíhá podle rovnice

$$\mathrm{I^- + ClO^- \xrightarrow{k_{exp}} IO^- + Cl^-}$$

Experimentálně zjištěná rychlostní rovnice vypadá následovně

$$v = \frac{\mathrm{d}[\mathrm{I^-}]}{\mathrm{d}t} = k_{\mathrm{exp}} \frac{[\mathrm{I^-}][\mathrm{ClO^-}]}{[\mathrm{OH^-}]} \tag{6.10}$$

kde rychlost je experimentálně definována v tomto případě jako rychlost jodidových aniontů v roztoku, protože jodidové anionty se experimentálně dobře měří. Všimněme si, že se nám v rychlostní rovnici vyskytují navíc ještě hydroxidové anionty, které v rovnici reakce zahrnuty nemáme. Jaký bychom mohli navrhnout mechanismus?

Oba dva reaktanty jsou anorganické kyseliny, které ve vodě podléhají rovnováze se svou protonovanou formou. Prvním krokem reakce tedy může být protonace jednoho z aniontů, v našem případě se bude jednat spíše o kyselinu chlornou, jež je mnohem slabší kyselinou než kyselina jodovodíková.

$$\mathrm{ClO^- + H_2O \overset{K_1}{\rightleftharpoons} HClO + OH^-}$$

Kyselina chlorná ve své protonované podobě pak může reagovat s iodidovým aniontem za vzniku kyseliny jodné a chloridového aniontu

$$\mathrm{HClO + I^- \xrightarrow{k_2} HIO + Cl^-}$$

V této reakci se nám odbourává jodidový aniont, pro nějž je definovaná experimentální rychlostní rovnice, viz rovnice (6.10). Z ní tedy budeme vycházet při odvozování reakčního mechanismu. Všimněme si, že $\mathrm{OH^-}$ se v navrženém schématu chová jako inhibitor: při vysoké koncentraci $\mathrm{OH^-}$ bude rovnováha posunuta směrem k deprotonované formě kyseliny chlorné a druhá reakce tudíž nebude probíhat. Posledním krokem mechanismu je pak opět acidobazická rovnováha kyseliny jodné mezi její protonovanou a deprotonovanou formou.

$$\mathrm{HIO + OH^- \overset{K_3}{\rightleftharpoons} IO^- + H_2O}$$

Pojďme teď z navrženého mechanismu odvodit rychlostní rovnici.

Rychlostní rovnice, vztažená k rychlosti úbytku jodidového aniontu, odvozená z našeho mechanismu vypadá následovně

$$v = \frac{\mathrm{d[I^-]}}{\mathrm{d}t} = k_2[\mathrm{HClO}][\mathrm{I^-}] \tag{6.11}$$

Koncentraci kyseliny chlorné v reakci můžeme vyjádřit z první chemické rovnice za předpokladu rychle se ustavující rovnováhy

$$K_1 = \frac{[\mathrm{HClO}][\mathrm{OH^-}]}{[\mathrm{ClO^-}]} \implies [\mathrm{HClO}] = \frac{K_1[\mathrm{ClO^-}]}{[\mathrm{OH^-}]}$$

což dosazením do rovnice (6.11) vede k výsledku

$$v = \frac{\mathrm{d[I^-]}}{\mathrm{d}t} = k_2 K_1 \frac{[\mathrm{ClO^-}][\mathrm{I^-}}{[\mathrm{OH^-}]} \tag{6.12}$$

Srovnáním rovnic (6.10) a (6.12) dojdeme ke vztahu pro experimentální rychlostní konstantu $k_{\mathrm{exp}} = k_2 K_1$. Navržený mechanismus tudíž je v souladu s experimentálními měřeními, nejedná se však o jeho potvrzení. Poučením, které si z tohoto příkladu můžeme vzít je, že inhibující látky se v rychlostních rovnicích vyskytují ve jmenovateli.

6.2.5 Vratné reakce v mechanismu

Poznatek: Objevuje-li se v rychlostní rovnici ve jmenovateli součet více členů, reakční mechanismus obsahuje vratné reakce předcházející tvorbě produktů.[a]

[a] Poznatek jde formulovat i odvážněji: Součet n členů ve jmenovateli implikuje alespoň n reakčních kroků, které jsou všechny až na poslední vratné. (Lecture Notes in Physical Chemistry, George C. McBane, 2016)

Při studiu reakčních mechanismů se běžně setkáme s vratnými reakcemi předcházejícími tvorbě produktů. Typickým příkladem může být nukleofilní substituce

$$\mathrm{RCl} + \mathrm{OH^-} \longrightarrow \mathrm{ROH} + \mathrm{Cl^-}$$

probíhající S_N1 mechanismem, kde prvním krokem je vratný rozpad RCl na intermediální karbokation R^+ a Cl^- následovaný nukleofilním atakem OH^-

$$\mathrm{RCl} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{R^+} + \mathrm{Cl^-}$$
$$\mathrm{R^+} + \mathrm{OH^-} \xrightarrow{k_2} \mathrm{ROH}$$

Rychlost reakce takovéhoto mechanismu je dána z posledního reakčního kroku jako

$$v = k_2[\mathrm{R^+}][\mathrm{OH^-}]$$

kde vystupuje neznámá koncentrace karbokationtu R^+. Vzhledem k tomu, že karbokation je obecně velmi nestabilní částicí, jej můžeme považovat za reaktivní meziprodukt a použít pro něj aproximaci stacionárního stavu

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{R^+}]}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{RCl}] - k_{-1}[\mathrm{R^+}][\mathrm{Cl^-}] - k_2[\mathrm{R^+}][\mathrm{OH^-}] \approx 0 \implies [\mathrm{R^+}] = \frac{k_1[\mathrm{RCl}]}{k_{-1}[\mathrm{Cl^-}] + k_2[\mathrm{OH^-}]}$$

z níž pak rychlost reakce můžeme vyjádřit jako

$$v = k_2[\mathrm{R^+}][\mathrm{OH^-}] = \frac{k_1 k_2[\mathrm{RCl}][\mathrm{OH^-}]}{k_{-1}[\mathrm{Cl^-}] + k_2[\mathrm{OH^-}]} \tag{6.13}$$

Vratná reakce předcházející tvorbě produktů se nám v rychlostní rovnici projevila součtem dvou členů ve jmenovateli. To platí obecně i pro více vratných reakcí a můžeme z toho zformulovat následující poznatek.

Pojďme se ještě dále zabývat rovnicí (6.13) a podívat se na limitní případy.

- V případě, že $k_2[\mathrm{OH^-}] \gg k_{-1}[\mathrm{Cl^-}]$ se rychlostní rovnice zredukuje do

  $$v = k_1[\mathrm{RCl}]$$

  V takovém případě díky přebytku OH^- probíhá navázaní na karbokation téměř okamžitě a rychlost závisí pouze na koncentraci chlorovaného uhlovodíku a rychlosti jeho rozpadu. Rozpad RCl je tedy **rychlost určující krok** reakce. Jelikož rychlostní konstanty pro navázání OH^- a Cl^- na karbokation jsou přibližně stejné ($k_2 \approx k_{-1}$) závisí výše uvedená podmínka pouze na koncentracích: $[\mathrm{OH^-}] \gg [\mathrm{Cl^-}]$.

- V opačném případě $k_2[\mathrm{OH^-}] \ll k_{-1}[\mathrm{Cl^-}]$ přechází rychlostní rovnice do tvaru

  $$v = \frac{k_1 k_2[\mathrm{RCl}][\mathrm{OH^-}]}{k_{-1}[\mathrm{Cl^-}]} = k_2 K_1 \frac{[\mathrm{RCl}][\mathrm{OH^-}]}{[\mathrm{Cl^-}]}$$

  v němž rychlost reakce závisí jak na koncentraci reaktantů, tak na koncentraci jednoho z produktů (Cl^-), který zde vystupuje jako inhibitor, viz předchozí oddíl o inhibici. S využitím vztahu pro rychlostní konstantu můžeme rychlost ještě přepsat do tvaru

  $$v = k_2[\mathrm{R^+}]_{\mathrm{eq}}[\mathrm{RCl}]$$

  kde $[\mathrm{R^+}]_{\mathrm{eq}}$ je rovnovážná koncentrace karbokationtu. Jinými slovy, náš předpoklad $k_2[\mathrm{OH^-}] \ll k_{-1}[\mathrm{Cl^-}]$ znamená, že ustavení rovnováhy při tvorbě karbokationtu je mnohem rychlejší než jeho následná reakce se substituentem. Mluvíme tedy o **rychle se ustavující rovnováze**.

Příklad 6.5

Zadání: Pro reakci železnatých iontů s thallitými, probíhající podle následující reakce

$$2\,\mathrm{Fe^{2+}} + \mathrm{Tl^{3+}} \longrightarrow 2\,\mathrm{Fe^{3+}} + \mathrm{Tl^{+}}$$

byla experimentálně změřena rychlostní rovnice ve tvaru

$$v = \frac{k[\mathrm{Fe^{2+}}]^2[\mathrm{Tl^{3+}}]}{[\mathrm{Fe^{2+}}] + k'[\mathrm{Fe^{3+}}]} \tag{6.14}$$

Při nízké koncentraci $\mathrm{Fe^{2+}}$ pak bylo naměřena rychlost ve tvaru

$$v = k[\mathrm{Fe^{2+}}][\mathrm{Tl^{3+}}]$$

Navrhněte reakční mechanismus a ukažte, že dává stejné rychlostní rovnice jako experiment.

Řešení: Jelikož se ve vztahu pro rychlost reakce vyskytuje součet dvou členů, můžeme předpokládat, že se reakce bude skládat ze dvou reakčních kroků, přičemž první krok bude rovnovážná reakce. Úvahou pak můžeme navrhnout následující reakční schéma

$$\mathrm{Fe^{2+}} + \mathrm{Tl^{3+}} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Fe^{3+}} + \mathrm{Tl^{2+}}$$
$$\mathrm{Fe^{2+}} + \mathrm{Tl^{2+}} \xrightarrow{k_2} \mathrm{Fe^{3+}} + \mathrm{Tl^{+}}$$

Pro meziprodukt $\mathrm{Tl^{2+}}$ pak použijeme aproximaci stacionárního stavu

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{Tl^{2+}}]}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{Fe^{2+}}][\mathrm{Tl^{3+}}] - [\mathrm{Tl^{2+}}](k_{-1}[\mathrm{Fe^{3+}}] + k_2[\mathrm{Fe^{2+}}]) \approx 0 \implies [\mathrm{Tl^{2+}}] = \frac{k_1[\mathrm{Fe^{2+}}][\mathrm{Tl^{3+}}]}{k_{-1}[\mathrm{Fe^{3+}}] + k_2[\mathrm{Fe^{2+}}]}$$

pomocí níž odvodíme výslednou reakční rychlost

$$v = k_2[\mathrm{Fe^{2+}}][\mathrm{Tl^{2+}}] = \frac{k_1 k_2[\mathrm{Fe^{2+}}][\mathrm{Tl^{3+}}]}{k_{-1}[\mathrm{Fe^{3+}}] + k_2[\mathrm{Fe^{2+}}]}$$

Srovnáním rychlostních konstant s experimentální rovnicí (6.14) dostaneme $k = k_1$ a $k' = k_{-1}/k_2$.

6.2.6 Smíšené reakce

Poznatek: Součet kladných členů v rychlostní rovnici indikuje nezávislé paralelní reakce vedoucí ke stejnému produktu.

Při studiu komplexních mechanismů se často můžeme setkat s paralelními reakcemi vedoucími ke stejným produktům. Jedním příkladem za všechny může být již rozebíraná nukleofilní substituce, která může probíhat dvěma odlišnými mechanismy. Ilustrujme si celý proces na následující reakci

$$\mathrm{CH_3{-}CHBr{-}CH_3} + \mathrm{OH^-} \longrightarrow \mathrm{CH_3{-}CHOH{-}CH_3} + \mathrm{Br^-}$$

První možností, jak může k substituci docházet, je mechanismus S_N1, který se při přebytku OH^- řídí rychlostní rovnicí ve tvaru (viz podkapitola 6.2.5)

$$v_{S_N1} = k_{S_N1}[CH_3CHBrCH_3]$$

Druhou možností je pak S_N2 mechanismu, pro nějž platí rychlostní rovnice ve tvar

$$v_{S_N2} = k_{S_N2}[CH_3CHBrCH_3][OH^-]$$

jelikož jde o elementární reakci.

Oba dva mechanismy mohou probíhat paralelně, proto je rychlost reakce, neboli rychlost vzniku produktu, dána rovnicí

$$v = v_{S_N1} + v_{S_N2} = k_{S_N1}[CH_3CHBrCH_3] + k_{S_N2}[CH_3CHBrCH_3][OH^-]$$

Všimněme si, že reakční rychlost paralelních reakcí je dána jako součet dvou členů. Právě součet více kladných členů v rychlostní rovnici indikuje systém paralelních reakcí vedoucích ke stejnému produktu.

6.2.7 Asociační a disociační kroky v mechanismu

Poznatek: Zlomkový řád některé ze složek v reakční rovnici často indikuje v mechanismu asociační či disociační krok.

Na závěr se pojďme podívat na systémy, kdy se v rychlostní rovnici vyskytuje zlomkový řád reakce vůči některé složce. Rovnou si připomeňme, že v takovém případě nemůže jít o elementární reakci, jelikož zlomkový řád by indikoval srážku „poloviny“ částice. Zlomkový řád si ilustrujeme na příkladě kyselé hydrolýzy esterů (katalyzátorem je kyselina octová)

$$\mathrm{RCOOR' + H_2O \xrightarrow{CH_3COOH} RCOOH + R'OH}$$

pro niž je experimentálně zjištěná rychlostní rovnice

$$v = k_{exp}[RCOOR'][H_2O][CH_3COOH]^{\frac{1}{2}}$$

Pro reakci byl navržen mechanismus, kde v prvním kroku dochází k rovnovážné disociaci kyseliny octové. Vzniklý proton se váže na ester. Obě reakce jsou rovnovážné (s rychle se ustavující rovnováhou) s rovnovážnými konstantami K_A a K_1. Protonovaný ester se pak reakcí s vodou štěpí na karboxylovou kyselinu a alkohol:

$$\begin{aligned}
CH_3COOH &\overset{K_A}{\rightleftharpoons} CH_3COO^- + H^+ \\
RCOOR' + H^+ &\overset{K_1}{\rightleftharpoons} RCOO(H^+)R' \\
RCOO(H^+)R' + H_2O &\xrightarrow{k_2} RCOOH + R'OH
\end{aligned}$$

Reakční rychlost (rychlost vzniku produtu) kyselé hydrolýzy je dána posledním reakčním krokem jako

$$v = k_2[H_2O][RCOO(H^+)R']$$

Uvážením aproximace rychle se ustavující rovnováhy můžeme vyjádřit koncentraci protonovaného esteru ze vztahu pro rovnovážnou konstantu

$$K_1 = \frac{[\mathrm{RCOO(H^+)R'}]}{[\mathrm{H^+}][\mathrm{RCOOR'}]}$$

což vede k rychlostní rovnici ve tvaru

$$v = k_2 K_1 [\mathrm{H_2O}][\mathrm{H^+}][\mathrm{RCOOR'}]$$

Rychle se ustavující rovnováhu můžeme uvažovat též pro disociaci kyseliny octové

$$K_A = \frac{[\mathrm{CH_3COO^-}][\mathrm{H^+}]}{[\mathrm{CH_3COOH}]}$$

Z bilance náboje můžeme soudit, že koncentrace aniontu kyseliny bude přibližně rovna koncentraci protonu

$$[\mathrm{CH_3COO^-}] \approx [\mathrm{H^+}]$$

Rychlostní konstanta disociace pak má tvar

$$K_A = \frac{[\mathrm{H^+}]^2}{[\mathrm{CH_3COOH}]}$$

z něhož můžeme vyjádřit koncentraci protonu a dosadit do rychlostní rovnice, čímž získáme výsledek

$$v = k_2 K_1 K_A^{\frac{1}{2}} [\mathrm{RCOOR'}][\mathrm{H_2O}][\mathrm{CH_3COOH}]^{\frac{1}{2}}$$

což odpovídá experimentálnímu vztahu s rychlostní konstantou ve tvaru $k_{\mathrm{exp}} = k_2 K_1 K_A^{\frac{1}{2}}$.

Jak se nám vlastně objevil zlomkový řád v rychlostní rovnici? Poloviční rád reakce vůči kyselině octové vznikl z její disociační reakce, kde se kyselina octová rozpadá na dvě částice se stejnou koncentrací. Vyjádřením koncentrace kyseliny octové pomocí jedné z disociovaných částic pak vede k zlomkovému řádu, který závisí na počtu vzniklých části. Zlomkový řád reakce nám tedy indikuje asociaci či disociaci v mechanismu. Můžeme tedy formulovat poslední poznatek pro vyvozování reakčních mechanismů z kinetických dat.

6.2.8 Poznámka závěrem

Navrhování reakčních mechanismů je kreativní práce, jelikož reakčních mechanismů, které jsou v souladu s naměřenou rychlostní rovnicí, může být mnoho. Pro většinu reakčních mechanismů často lze vymyslet další mezikroky probíhající natolik rychle, že se ve výsledné rychlostní rovnici neprojeví. Někdy je přidání takovýchto mezikroků nutné, aby reakční schéma bylo v souladu s naší chemickou intuicí, někdy je však již nadbytečné a zbytečně mechanismus zahlcujeme. Při navrhování mechanismů je proto vždy dobré se držet co nejjednoduššího možného mechanismu, jenž je v souladu s experimentálními daty. Jednodušší mechanismy totiž bývají zpravidla ty správné. Příliš komplikované mechanismy většinou nevedou ke správnému cíli, pokud nám k nim experimentální data nedávají indicie.

7 Řetězové reakce

Objasnění mechanismu řetězových reakcí bylo jedním z klíčových momentů ve vývoji chemické kinetiky. Řada dnes zažitých představ o řetězových reakcí vychází z prací Maxe Bodensteina, který počátkem 20. století popsal řetězový mechanismus reakce vodíku s bromem. Na jeho práci navázali dánští fyzikové Jens Anton Christiansen s Hendrik Anthony Kramersem, kteří o deset let později popsali mechanismus radikálových polymerizací a kinetických explozí. Řetězové reakce jsou součástí řady zásadních technologií, vedle polymerizací je důležitá např. pyrolýza alkanů, i v příbuzných oborech, v biochemii např. polymerasová řetězová reakce.

7.1 Základní principy

Dosud jsme se zabývali **otevřenými** reakčními sekvencemi, v nichž je vznik produktu (P) spojen s nevratným zánikem meziproduktu (M)

$$\mathrm{M} \longrightarrow \mathrm{P}$$

U **řetězových reakcí** je situace odlišná v tom, že vznik produktu (P) z jednoho reaktivního meziproduktu (R_1) je spojen se vznikem nového reaktivního meziproduktu (R_2), z něhož pak další reakcí vzniká původní meziprodukt R_1

$$\begin{aligned} \mathrm{R}_1 &\longrightarrow \mathrm{R}_2 + \mathrm{P} \\ \mathrm{R}_2 &\longrightarrow \mathrm{R}_1 + \mathrm{Q} \end{aligned}$$

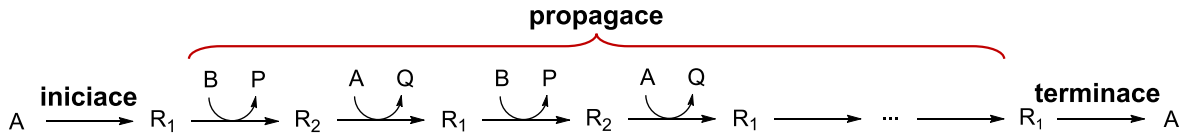
Pokud jsou obě tyto reakce dostatečně rychlé, pak v reakční směsi dochází k cyklickému obnovování meziproduktů $\mathrm{R}_1, \mathrm{R}_2$ za současného vzniku produktů P, Q. Z jedné částice meziproduktu R_1 vytvořené v reakční směsi tak vznikne mnoho molekul produktů P, Q. Právě touto podmínkou jsou definovány řetězové reakce, přičemž reaktivní částice $\mathrm{R}_1, \mathrm{R}_2$ jsou obvykle radikály.

Průběh obecné reakce

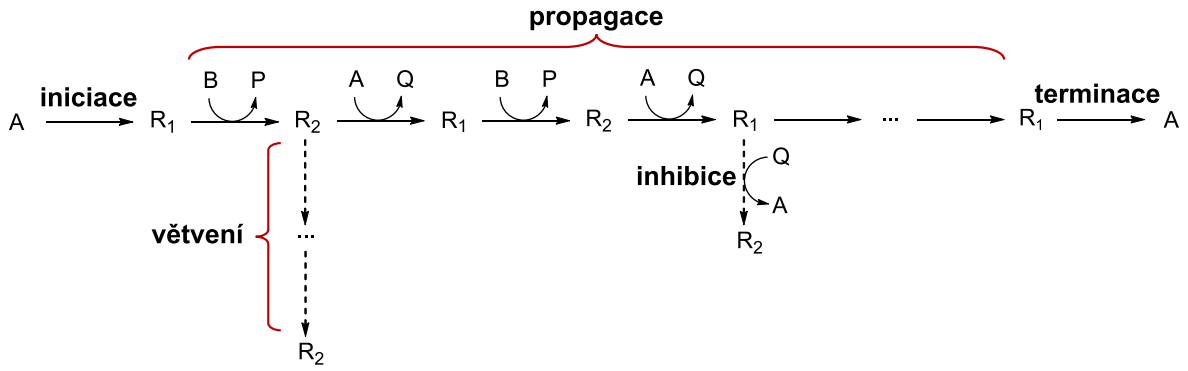
$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \longrightarrow \mathrm{P} + \mathrm{Q}$$

probíhající řetězovým mechanismem rozdělujeme do tří základních fází. Nejprve **iniciací** vznikne reaktivní meziprodukt R_1, který vstupuje do sledu mnohokrát opakovaných reakcí, v nichž se navzájem obnovují meziprodukty $\mathrm{R}_1, \mathrm{R}_2$ a současně vznikají produkty P, Q. Tento sled cyklických přeměn nazýváme **propagací**. Konečně dochází k zániku reaktivních meziproduktů **terminací**. Pokud je propagační fáze řetězové reakce tvořena pouze tímto lineárním sledem následných reakcí, hovoříme o **lineární řetězové reakci** (Obr. 7.1).

Často jsou nicméně mechanismy řetězových reakcí komplikovány bočnými reakcemi, do kterých mohou reaktivní částice vstupovat (Obr. 7.2). V mechanismech **rozvětvených řetězových reakcí** nacházíme kroky, v nichž vznikají další reaktivní meziprodukty jinými než propagačními reakcemi (větvení kinetického řetězce). Meziprodukty ale také mohou působit inhibičně, tím, že reagují se vznikajícím



Obr. 7.1: Obecné schéma lineární řetězové reakce.



Obr. 7.2: Schéma rozvětvené řetězové reakce s inhibičním krokem.

produktem. Řetězová reakce probíhá tak dlouho, dokud nedojde k úplné spotřebě zdrojů reaktivních částic, popř. dokud tyto částice zcela nezaniknou terminací či bočnými reakcemi.

Reaktivními meziprodukty (v Obr. 7.1, 7.2 značené R_1, R_2) bývají nejčastěji radikály vznikající homolýzou vazby v molekule některého z reaktantů. Aktivační bariéra je větší nebo rovna disociační energii této vazby, přičemž ji můžeme překonávat jak termálně, tak fotochemicky. Naopak rekombinace radikálů probíhá prakticky bezbariérově, k terminaci řetězové reakce proto nejvíce přispívají ty radikály, jejichž koncentrace v reakční směsi je nejvyšší. Rekombinace radikálů nezřídka probíhá jako trimolekulární srážka, při níž třetí molekula (např. reaktantu) přijímá energii uvolněnou srážkou. Roli tohoto příjemce energie může hrát také stěna reakční nádoby. Rekombinaci radikálů X za vzniku molekuly X_2 tak můžeme chápat jako trojici bočných reakcí (poslední reakce je vlastně heterogenně katalyzovaná reakce, viz kapitolu 9):

$$\begin{aligned} X + X &\longrightarrow X_2 \\ X + X + M &\longrightarrow X_2 + M^* \\ X + X &\xrightarrow{S} X_2 \end{aligned}$$

Při kinetické analýze řetězových reakcí postupujeme tak, jak jsme zvyklí z kapitoly 6. Nejprve definujeme reakční rychlost (podle úplné chemické rovnice studovaného děje), pak navrhneme reakční mechanismus a jemu odpovídající rychlostní rovnici srovnáme s experimentem. V případě řetězových reakcí se přitom můžeme spolehnout na aproximaci stacionárního stavu, neboť koncentrace reaktivních meziproduktů (obvykle radikálových) bývá velmi nízká a její časová derivace také (oproti časovým derivacím koncentrací ostatních složek). Získané vztahy pak upravujeme tak, aby výsledná rychlostní rovnice neobsahovala koncentrace těchto reaktivních meziproduktů.

Jak jsme naznačili v předchozích odstavcích, hlavní podmínkou pro řetězový průběh reakce je vysoká rychlost propagačních reakcí oproti rychlosti iniciace a terminace. Právě tehdy je splněno, že se meziprodukt vzniklý iniciací zúčastní mnoha za sebou jdoucích propagačních reakcí, než zanikne terminací. Tuto podmínku můžeme ověřit vypočtením tzv. **střední délky kinetického řetězce**, kterou definujeme jako[1]

$$\langle \nu \rangle = \frac{\text{rychlost spotřeby reaktivní částice v propagaci}}{\text{rychlost zániku reaktivní částice terminací}} \tag{7.1}$$

[1] Někdy se ve jmenovateli používá rychlost vzniku radikálů iniciací.

Obr. 7.3: Pamětní deska připomínající německé chemiky Waltera Nernsta (mj. autora jedné z formulací třetího zákona termodynamiky) a Maxe Bodensteina. Deska se nachází v centrálním obvodu Berlína (*Mitte*). Převzato z https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/7a/Gedenktafel_Nernst_und_Bodenstein.jpg.

nebo v případě rozvětvených řetězových reakcí

$$\langle \nu \rangle = \frac{\text{rychlost spotřeby reaktivní částice v propagaci + inhibici + větvicích reakcích}}{\text{rychlost zániku reaktivní částice terminací}} \tag{7.2}$$

Střední délku kinetického řetězce můžeme vyjádřit na základě reakčního mechanismu a podle poměrů mezi rychlostními usoudit, zda reakce probíhá řetězovým mechanismem (vysoká hodnota $\langle \nu \rangle$), nebo nikoli (nízká hodnota $\langle \nu \rangle$).

7.2 Reakce vodíku s bromem: prototyp řetězové reakce

Přímá syntéza bromovodíku

$$\mathrm{H_2 + Br_2 \longrightarrow 2\,HBr}$$

se řídí rychlostní rovnicí

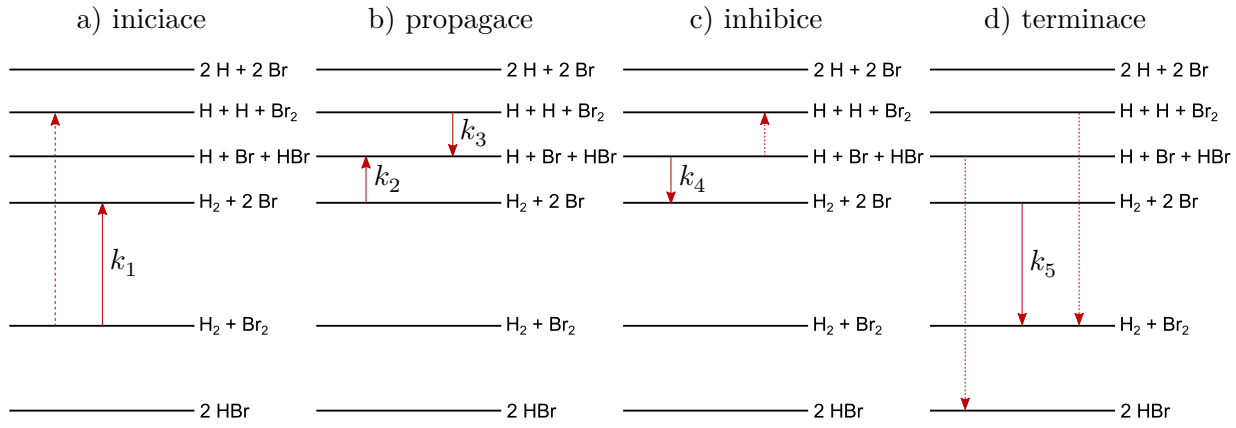
$$v = \frac{k_{\mathrm{exp}} c_{\mathrm{H_2}} c_{\mathrm{Br_2}}^{\frac{1}{2}}}{1 + k'_{\mathrm{exp}} \dfrac{c_{\mathrm{HBr}}}{c_{\mathrm{Br_2}}}}$$

Na rozdíl od případu reakce vodíku s jódem (viz kapitolu 6) je nyní předem vyloučeno, aby byla tato reakce elementární: není totiž splněna van't Hoffova podmínka. Z kapitoly 6 také tušíme, že neceločíselná mocnina koncentrace, že součástí mechanismu je disociační krok. Zajímavým rysem reakce vodíku s bromem je ale i inhibice vznikajícím bromovodíkem, která se projeví při vyšších stupních přeměny.

Max Bodenstein roku 1913 ukázal, že tato reakce probíhá řetězovým mechanismem, jehož součástí je mj. reakce bromovodíku s radikálovými meziprodukty. Vysvětlil tak nejen pozorovanou rychlostní rovnici pro reakci vodíku s bromem, ale především podal první popis mechanismu řetězové reakce vůbec. Pojďme nyní tento mechanismus navrhnout a pokusit se Bodensteinův úspěch zopakovat (zásluhy Maxe Bodensteina pro chemickou kinetiku připomíná pamětní deska v centrálním obvodu Berlína, viz Obr. 7.3).

Našim cílem je vysvětlit pozorovanou rychlostní rovnici na základě co nejmenšího počtu elementárních reakcí. V chemické kinetice není ani tak obtížné navrhnout všechny možné reakce, ale vybrat z nich jen ty skutečně podstatné. K výběru těchto reakcí nám poslouží pohled na jejich energetiku. Reakce vodíku s brómem probíhá za vyšších teplot termálně a iniciace tak nastane nejspíš u molekuly s nejslabší vazbou. Na Obr. 7.4 jsou znázorněny relativní energie různých kombinací částic $\mathrm{H_2}, \mathrm{Br_2}, \mathrm{HBr}, \mathrm{H}, \mathrm{Br}$.

Z Obr. 7.4a) např. vidíme, že disociační energie vazby Br–Br (plná šipka) je nižší než energie vazby H–H (čárkovaná šipka).



Obr. 7.4: Energetický pohled na mechanismus reakce vodíku s bromem.

Z tohoto srovnání můžeme usoudit, že k iniciaci reakce dominantně přispívá reakce

$$\mathrm{Br_2} \xrightarrow{k_1} 2\,\mathrm{Br}$$

Vzniklý radikál Br pak reaguje s molekulou vodíku (po překonání mírné aktivační bariéry, viz Obr. 7.4b)

$$\mathrm{Br} + \mathrm{H_2} \xrightarrow{k_2} \mathrm{H} + \mathrm{HBr}$$

Naopak radikál H nyní snadno reaguje s molekulou $\mathrm{Br_2}$, neboť tato reakce je exotermická a bariéra pro reakci bude nejspíš jen velmi malá

$$\mathrm{H} + \mathrm{Br_2} \xrightarrow{k_3} \mathrm{Br} + \mathrm{HBr}$$

Inhibiční působení HBr nyní můžeme vysvětlit buď jeho reakcí s radikálem H (zpětná reakce k reakci $\mathrm{Br} + \mathrm{H_2}$), nebo s radikálem Br (zpětná reakce k reakci $\mathrm{H} + \mathrm{Br_2}$). Energetický pohled (Obr. 7.4c) naznačuje, že exotermická reakce $\mathrm{H} + \mathrm{HBr}$ (plná šipka) probíhá oproti reakci $\mathrm{Br} + \mathrm{HBr}$ (čárkovaná šipka) mnohem rychleji, dominantně tedy k inhibici přispívá reakce

$$\mathrm{H} + \mathrm{HBr} \xrightarrow{k_4} \mathrm{Br} + \mathrm{H_2}$$

Z vysoké reaktivity radikálů H vyplývá, že jejich koncentrace v reakční směsi je oproti koncentraci radikálů Br mnohem nižší. Ačkoli by tedy z energetického hlediska (Obr. 7.4d) mohly přispívat k terminaci rekombinační reakce $\mathrm{Br} + \mathrm{Br}$, $\mathrm{H} + \mathrm{H}$, $\mathrm{H} + \mathrm{Br}$, dominantní bude příspěvek reakce

$$2\,\mathrm{Br} \xrightarrow{k_5} \mathrm{Br_2}$$

Rychlostní konstanty pro navržené kroky mechanismu reakce $\mathrm{H_2} + \mathrm{Br_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{HBr}$ lze změřit nezávisle a při teplotě 500 K mají hodnoty

iniciace	$\mathrm{Br_2} \xrightarrow{k_1} 2\,\mathrm{Br}$	$k_1 = 3{,}8 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{s^{-1}}$
propagace	$\mathrm{Br} + \mathrm{H_2} \xrightarrow{k_2} \mathrm{H} + \mathrm{HBr}$	$k_2 = 960\ \mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}}$
	$\mathrm{H} + \mathrm{Br_2} \xrightarrow{k_3} \mathrm{Br} + \mathrm{HBr}$	$k_3 = 9{,}6 \cdot 10^{10}\ \mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}}$
inhibice	$\mathrm{H} + \mathrm{HBr} \xrightarrow{k_4} \mathrm{Br} + \mathrm{H_2}$	$k_4 = 7{,}2 \cdot 10^{9}\ \mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}}$
terminace	$2\,\mathrm{Br} \xrightarrow{k_5} \mathrm{Br_2}$	$k_5 = 4{,}2 \cdot 10^{-13}\ \mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}}$

Tyto hodnoty nasvědčují, že reakce $\mathrm{H_2} + \mathrm{Br_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{HBr}$ skutečně probíhá řetězovým mechanismem a že koncentrace radikálů H v reakční směsi je mnohem nižší než koncentrace radikálů Br. V boxu níže odvodíme, že navržený mechanismus vede k následujícímu tvaru rychlostní rovnice

$$v = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}} c_{\mathrm{H_2}} c_{\mathrm{Br_2}}^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{k_4}{k_3} \frac{c_{\mathrm{HBr}}}{c_{\mathrm{Br_2}}}} \tag{7.3}$$

tj. podařilo se nám najít mechanismus, který je konzistentní s experimentální rychlostní rovnicí, označíme-li

$$k_{\mathrm{exp}} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}},$$
$$k'_{\mathrm{exp}} = \frac{k_4}{k_3}$$

Pokud bychom do navrženého reakčního mechanismu zahrnuli i další elementární reakce (např. ty znázorněné čárkovanými šipkami v Obr. 7.4), byla by výsledná rychlostní rovnice složitější. Rychlostní konstanty těchto minoritních reakcí by však byly malé, a zanedbáním členů je obsahující bychom obdrželi stejnou rovnici jako v případě jednoduššího mechanismu.

Odvození: Analýza mechanismu reakce $\mathrm{H_2} + \mathrm{Br_2}$

Reakce navrženého mechanismu jsou elementární, pro jejich rychlosti tedy platí vztahy

$$v_1 = k_1 c_{\mathrm{Br_2}}$$
$$v_2 = k_2 c_{\mathrm{Br}} c_{\mathrm{H_2}}$$
$$v_3 = k_3 c_{\mathrm{H}} c_{\mathrm{Br_2}}$$
$$v_4 = k_4 c_{\mathrm{H}} c_{\mathrm{HBr}}$$
$$v_5 = k_5 c_{\mathrm{Br}}^2$$

Pro koncentrace radikálů Br a H můžeme zapsat podmínky ustavení stacionárního stavu. Ušetříme si práci, pokud vztahy zapíšeme nejprve pouze pomocí rychlostí. Pro stacionární koncentraci radikálů Br platí

$$2v_1 - v_2 + v_3 + v_4 - 2v_5 = 0 \tag{7.4}$$

a pro koncentraci radikálů H

$$v_2 - v_3 - v_4 = 0 \tag{7.5}$$

Sečtením těchto rovnic získáme

$$v_1 = v_5$$
$$k_1 c_{\mathrm{Br}_2} = k_5 c_{\mathrm{Br}}^2$$

odkud

$$c_{\mathrm{Br}} = \left(\frac{k_1}{k_5} c_{\mathrm{Br}_2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Stacionární koncentraci radikálů H nyní dopočteme z rovnice (7.5)

$$v_2 = v_3 + v_4$$
$$k_2 c_{\mathrm{Br}} c_{\mathrm{H}_2} = k_3 c_{\mathrm{H}} c_{\mathrm{Br}_2} + k_4 c_{\mathrm{H}} c_{\mathrm{HBr}}$$
$$c_{\mathrm{H}} = \frac{k_2 c_{\mathrm{Br}} c_{\mathrm{H}_2}}{k_3 c_{\mathrm{Br}_2} + k_4 c_{\mathrm{HBr}}} = \frac{k_2 c_{\mathrm{H}_2} \left(\frac{k_1}{k_5} c_{\mathrm{Br}_2}\right)^{\frac{1}{2}}}{k_3 c_{\mathrm{Br}_2} + k_4 c_{\mathrm{HBr}}}$$

Zapišme nyní vztah pro reakční rychlost např. pomocí časové změny koncentrace HBr

$$v = \frac{1}{2} \frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{HBr}}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2}(v_2 + v_3 - v_4)$$

Díky rovnici (7.5) se tento vztah zjednoduší na tvar

$$v = \frac{1}{2}(v_3 + v_4 + v_3 - v_4) = v_3 = k_3 c_{\mathrm{H}} c_{\mathrm{Br}_2}$$

Dosazením vztahu pro stacionární koncentraci radikálů H získáme výslednou rychlostní rovnici (7.3)

$$v = k_3 c_{\mathrm{H}} c_{\mathrm{Br}_2} = \frac{k_2 k_3 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}} c_{\mathrm{H}_2} c_{\mathrm{Br}_2}^{\frac{3}{2}}}{k_3 c_{\mathrm{Br}_2} + k_4 c_{\mathrm{HBr}}} = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}} c_{\mathrm{H}_2} c_{\mathrm{Br}_2}^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{k_4}{k_3} \frac{c_{\mathrm{HBr}}}{c_{\mathrm{Br}_2}}}$$

Poznámka č. 1: Reakční rychlost bychom také mohli definovat například pomocí časové změny koncentrace Br_2. Zapíšeme (vzhledem k chemické rovnici $\mathrm{H}_2 + \mathrm{Br}_2 \longrightarrow 2\,\mathrm{HBr}$)

$$v = -\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{Br}_2}}{\mathrm{d}t} = -(-v_1 - v_3 + v_5) = v_1 + v_3 - v_5$$

Protože však $v_1 = v_5$ (viz výše), platí

$$v = v_3$$

Především jsme získali stejný vztah pro reakční rychlost, jako když k její definici využijeme časovou změnu koncentrace HBr. To je dobrá zpráva, v opačném případě bychom totiž v našich úpravách museli hledat chybu (reakční rychlost samozřejmě nesmí na volbě složky záviset). Za zamyšlení ale stojí i samotný tvar rychlostní rovnice, který nám říká, že časový úbytek bromu je řízen toliko jeho reakcí s radikálem H, tj. propagačním krokem. Iniciační a terminační reakce oproti propagačním reakcím probíhají mnohem pomaleji. Tato skutečnost nám z naší analýzy nyní vyplynula jako přirozený důsledek použití aproximace stacionárního stavu na koncentrace radikálů H a Br.

Poznámka č. 2: Úpravu rovnic nám významně usnadnilo sečtení rovnic (7.4) a (7.5), neboť rychlosti v_2, v_3, v_4 se tímto odečetly. To je při analýze řetězových reakcí velmi běžné, neboť propagačních reakcí se účastní nejméně dva reaktivní meziprodukty, na něž současně uplatňujeme aproximaci stacionárního stavu. Je proto dobrým zvykem nejprve zapsat tyto podmínky pomocí rychlostí a až po zjednodušení rozepsat vztahy pro rychlosti jednotlivých reakcí explicitně (tj. pomocí koncentrací).

S použitím odvozených rychlostních rovnic můžeme vypočítat střední délku kinetického řetězce, která z námi navrženého mechanismu vyplývá pro radikál Br vytvořený iniciací. Podle definice (7.2) vyjádříme střední délku kinetického řetězce jako

$$\langle \nu \rangle = \frac{v_2 + v_3 + v_4}{2v_5}$$

neboť *jeden* radikál Br se účastní reakcí (2, 3, 4) a *dva* radikály Br zanikají reakcí (5). Po dosazení a úpravách (viz box níže) získáme vztah

$$\langle \nu \rangle = \frac{k_2 c_{\mathrm{H_2}}}{k_5 c_{\mathrm{Br}}} = \frac{k_2 c_{\mathrm{H_2}}}{\sqrt{k_1 k_5 c_{\mathrm{Br_2}}}}$$

Koncentrace radikálů Br je řádově 10^{-10} mol dm^{-3}, odkud ihned odhadneme, že $\langle \nu \rangle$ je velké číslo. Pokud dosadíme hodnoty rychlostních konstant při 500 K (viz výše) a koncentrace $c_{\mathrm{H_2}} = c_{\mathrm{Br_2}} = 1$ mol dm^{-3}, získáme číselnou hodnotu $\langle \nu \rangle \approx 7{,}6 \cdot 10^{12}$. Jediný radikál se tak před svým zánikem terminační reakcí zúčastní průměrně $7{,}6 \cdot 10^{12}$ elementárních reakcí! Není tedy pochyb, že reakce bromu s vodíkem je reakcí řetězovou.

Odvození: výpočet střední délky kinetického řetězce pro reakci $\mathrm{H_2 + Br_2}$

Vyjdeme z definice střední délky kinetického řetězce

$$\langle \nu \rangle = \frac{v_2 + v_3 + v_4}{2v_5}$$

a dosadíme z rovnice (7.5)

$$\langle \nu \rangle = \frac{v_2 + v_3 + v_4}{2v_5} = \frac{v_2 + v_3 + v_2 - v_3}{2v_5} = \frac{v_2}{v_5} = \frac{k_2 c_{\mathrm{Br}} c_{\mathrm{H_2}}}{k_5 c_{\mathrm{Br}}^2} = \frac{k_2 c_{\mathrm{H_2}}}{k_5 c_{\mathrm{Br}}}$$

Po dosazení vztahu pro stacionární koncentraci Br získáme

$$\langle \nu \rangle = \frac{k_2 c_{\mathrm{H_2}}}{k_5 c_{\mathrm{Br}}} = \frac{k_2 c_{\mathrm{H_2}}}{k_5 \left(\frac{k_1}{k_5} c_{\mathrm{Br_2}}\right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{k_2 c_{\mathrm{H_2}}}{\sqrt{k_1 k_5 c_{\mathrm{Br_2}}}}$$

Srovnání reakce $\mathrm{H_2 + Br_2}$ s reakcí $\mathrm{H_2 + I_2}$

Pozornému čtenáři musí být nápadné, že naše povídání o reakci bromu s vodíkem se ubíralo úplně jiným směrem než v případě reakce jódu s vodíkem v kapitole 6. Pokud bychom v našem návrhu mechanismu reakce $\mathrm{H_2 + Br_2}$ zaměnili Br za I, mohli bychom opět vypočítat střední délku kinetického řetězce, vyšlo by nám však číslo mnohem menší – výrazně menší než jedna. Tento výsledek nám říká, že vytvořený radikál I mnohem pravděpodobněji zanikne terminací, než se zapojí do „propagačních“ reakcí. Radikál I se tedy rychle dostává do rovnovážného stavu s molekulou $\mathrm{I_2}$ a pouze tu a tam se zúčastní pomalé reakce

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

Mechanismus reakce $\mathrm{H_2 + I_2}$ se tak redukuje z našeho z našeho schématu pro reakci $\mathrm{H_2 + Br_2}$ na jednodušší schéma, se kterým jsme pracovali v kapitole 6

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

Odlišnost mezi reakcemi $\mathrm{H_2 + Br_2}$ a $\mathrm{H_2 + I_2}$ jsme vysvětlili střední délkou kinetického řetězce, pro jejíž výpočet jsme potřebovali znát rychlostní konstanty několika elementárních reakcí. Rozdíl v charakteru těchto reakcí jsme tedy odhalili až na kvantitativní úrovni. Abychom vysvětlili, odkud tyto rozdíly mezi zdánlivě velmi podobnými reakcemi pocházejí, pomůžeme si opět pohledem na energetiku elementárních kroků. V Tabulce 7.1 vidíme, že vazba v molekule $\mathrm{I_2}$ má nejnižší disociační energii oproti lehčím analogům ($\mathrm{Cl_2}, \mathrm{Br_2}$). Naopak Tabulka 7.2 rychlostních konstant vybraných elementárních reakcí ukazuje, že s molekulou $\mathrm{H_2}$ nejsnáze reaguje radikál Cl, zatímco analogická reakce radikálu I je velmi pomalá. Následný propagační krok (reakce molekuly halogenu s radikálem H) pak probíhá velmi snadno ve všech případech.

Tabulka 7.1: Disociační energie vazeb X–X v molekulách halogenů $\mathrm{X_2}$.

	D_e / kJ mol^{-1}
$\mathrm{Cl_2}$	242
$\mathrm{Br_2}$	193
$\mathrm{I_2}$	151

Tabulka 7.2: Propagační kroky reakcí $\mathrm{H_2 + X_2}$: parametry Arrheniovy rovnice a rychlostní konstanty při 400 K.

	A/dm^3 mol^{-1} s^{-1}	E_A/kJ mol^{-1}	k/dm^3 mol^{-1} s^{-1}
$\mathrm{Cl + H_2}$	$4{,}0 \cdot 10^{10}$	23	$4{,}0 \cdot 10^{7}$
$\mathrm{Br + H_2}$	$1{,}4 \cdot 10^{11}$	82	$4{,}0 \cdot 10^{-1}$
$\mathrm{I + H_2}$	$2{,}4 \cdot 10^{11}$	142	$8{,}0 \cdot 10^{-9}$
$\mathrm{H + Cl_2}$	$3{,}0 \cdot 10^{11}$	13	$6{,}0 \cdot 10^{9}$
$\mathrm{H + Br_2}$	$1{,}5 \cdot 10^{11}$	4	$5{,}0 \cdot 10^{10}$
$\mathrm{H + I_2}$	$1{,}5 \cdot 10^{10}$	0	$1{,}5 \cdot 10^{10}$

Rozdíly v disociačních energiích vazeb X–X a v aktivačních bariérách reakce $\mathrm{X + H_2}$ tak plně vysvětlují naše odlišná pozorování pro mechanismy reakcí $\mathrm{H_2 + X_2}$. Molekula $\mathrm{I_2}$ snadno disociuje na radikál I, ale jeho následná reakce s molekulou $\mathrm{H_2}$ je velmi pomalá, proto výsledná reakce $\mathrm{H_2 + I_2}$ není řetězová. Naopak molekula $\mathrm{Cl_2}$ disociuje velmi neochotně, fotochemickou aktivací lze nicméně tento problém překonat, a iniciovat tak velmi efektní řetězovou reakci.[2] Určitý mezistupeň pak představuje reakce $\mathrm{H_2 + Br_2}$, která probíhá řetězovým mechanismem, který lze díky relativně nižší disociační energii vazby Br–Br iniciovat i termálně.

7.3 Pyrolýza alkanů

Tepelným rozkladem alkanů bez přístupu kyslíku můžeme při vysokých teplotách získat směs kratších – nasycených i nenasycených - uhlovodíků. Toto štěpení nazýváme **pyrolýzou**. Jde o základní krok při zpracování ropy – pyrolýzou alkanů získáme např. ethen, prekurzor pro výrobu mnoha polymerů. Průmyslově významným příkladem je pyrolýza ethanu, při níž vzniká ethen a vodík:

$$\mathrm{C_2H_6} \longrightarrow \mathrm{H_2 + C_2H_4}$$

[2] Reakce H + HCl má navíc vyšší aktivační bariéru (14,6 kJ mol^{-1}) než reakce H + HBr (3 kJ mol^{-1}). Na rozdíl od reakce $\mathrm{H_2 + Br_2}$ tak v případě reakce $\mathrm{H_2 + Cl_2}$ nepozorujeme inhibici vznikajícím HCl.

Reakce probíhá řetězovým mechanismem. Můžeme předpokládat, že reakce začíná štěpením vazby C–C v molekule ethanu (vazba C–H má vyšší disociační energii) a vzniká radikál CH_3

$$C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\,CH_3$$

který vstupuje do složitějšího cyklu propagačních reakcí. Z těch opět vybereme pouze nejdůležitější. Hlavním aktivním centrem řetězového mechanismu jsou radikály C_2H_5, které vznikají reakcí primárně tvořených radikálů CH_3 s výchozí molekulou ethanu:

$$C_2H_6 + CH_3 \xrightarrow{k_2} CH_4 + C_2H_5$$

Radikál C_2H_5 se za provozních teplot (kolem 1000 K) velmi rychle rozpadá za vzniku ethenu – právě touto reakcí tedy vzniká žádaný produkt:

$$C_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + H$$

K regeneraci C_2H_5 potřebných pro další propagaci kinetického řetězce dochází reakcí radikálů H s molekulou ethanu:

$$C_2H_6 + H \xrightarrow{k_4} C_2H_5 + H_2$$

Rychlostní konstanty k_3, k_4 jsou významně vyšší než konstanta k_2. Radikál H je tak ze systému rychle eliminován a k terminaci nejvýznamněji přispívá rekombinace radikálů C_2H_5:

$$2\,C_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_4H_{10}$$

Uplatněním aproximace stacionárního stavu na koncentrace radikálů CH_3, C_2H_5 a H (viz box níže) získáme pro reakční rychlost vztah

$$v = \frac{k_3\sqrt{k_1}}{\sqrt{k_5}}\sqrt{c_{C_2H_6}}$$

V rámci námi navrženého mechanismu je tedy reakční řád vůči ethanu roven 0,5. Tato rychlostní rovnice dobře vystihuje experimentální data při nízkých konverzích. Při vyšších konverzích (které jsou v průmyslu žádoucí) je nicméně nutné uvažovat i další elementární reakce, zejména reakce reaktivního radikálu H s hromadícím se produktem (tj. inhibiční reakce):

$$H + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_5$$
$$H + C_2H_5 \longrightarrow C_2H_3 + H_2$$

Reakční schéma doplněné o tyto (a případně další) kroky bychom mohli využít k optimalizaci výrobního procesu, např. k volbě provozní teploty či reakčního času tak, abychom získali maximální výtěžky ethenu. Využili bychom přitom numerických metod (viz kapitolu 3). Dále bychom také analyzovali závislost získaných výsledků na hodnotách jednotlivých rychlostních konstant. Touto tzv. citlivostní analýzou můžeme určit, které kroky jsou v mechanismu nezbytné a které můžeme zanedbat.

Odvození: Rychlostní rovnice pyrolýzy ethanu

Pro rychlosti jednotlivých elementárních reakcí platí

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1 c_{\mathrm{C_2H_6}} \\ v_2 &= k_2 c_{\mathrm{C_2H_6}} c_{\mathrm{CH_3}} \\ v_3 &= k_3 c_{\mathrm{C_2H_5}} \\ v_4 &= k_4 c_{\mathrm{C_2H_6}} c_{\mathrm{H}} \\ v_5 &= k_5 c^2_{\mathrm{C_2H_5}} \end{aligned}$$

Reakční rychlost můžeme definovat např. jako rychlost vzniku ethenu, pro kterou platí

$$v = v_3 = k_3 c_{\mathrm{C_2H_5}}$$

Pro stacionární koncentrace radikálů $\mathrm{CH_3}$, $\mathrm{C_2H_5}$ a H platí postupně:

$$\begin{aligned} 2v_1 &= v_2 \\ v_2 + v_4 &= v_3 + 2v_5 \\ v_3 &= v_4 \end{aligned}$$

Spojením těchto tří rovnic získáme

$$\begin{aligned} v_1 &= v_5 \\ k_1 c_{\mathrm{C_2H_6}} &= k_5 c^2_{\mathrm{C_2H_5}} \\ c_{\mathrm{C_2H_5}} &= \sqrt{\frac{k_1 c_{\mathrm{C_2H_5}}}{k_5}} \end{aligned}$$

Pro reakční rychlost tedy platí

$$v = k_3 c_{\mathrm{C_2H_5}} = \frac{k_3 \sqrt{k_1}}{\sqrt{k_5}} \sqrt{c_{\mathrm{C_2H_6}}}$$

7.4 Radikálové polymerizace

Radikálovými polymerizacemi získáváme mnoho důležitých průmyslových produktů, např. polyethylen, polyvinylchlorid a polystyren. Z kinetického hlediska jde opět o lineární řetězové reakce. Při každém propagačním propagačním kroku dochází ke spotřebě jedné molekuly *monomeru* (M). Řetězec rostoucího *polymeru* se tím prodlouží o jednu *monomerní jednotku*, což schematicky zapisujeme jako:

$$n\,\mathrm{M} \longrightarrow -(\mathrm{M})_n-$$

Reakcí obecně vzniká směs řetězců různých délek (tzv. polydisperzní směs). V makromolekulární chemii se proto obvykle zajímáme o tzv. **střední polymerizační stupeň** $\langle X \rangle_n$ definovaný jako vážený průměr délek všech řetězců.[3] Toto číslo charakterizuje připravený polymer a ovlivňuje jeho mechanic-

[3] V tomto textu uvažujeme, že váhy jsou rovny látkovým zlomkům řetězců pro řetězec dané délky. V polymerní chemii definujeme střední polymerizační stupně $\langle X \rangle$ i jinými způsoby, které souvisejí s různými metodami experimentálního stanovení $\langle X \rangle$.

ké a tepelné vlastnosti (např. elasticitu). Chemická kinetika poskytuje návody, jak lze tuto (a další) vlastnosti polymerů regulovat. Při kinetické analýze radikálových polymerizací musíme nejprve definovat reakční rychlost. Situaci mírně komplikuje heterogenita vzniklé směsi produktů. Konvenčně proto ignorujeme stechiometrický faktor n v úhrnné rovnici polymerizace (který není dobře definován) a definujeme reakční rychlost jako rychlost úbytku monomeru:

$$v = -\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{M}}{\mathrm{d}t} \tag{7.6}$$

K iniciaci radikálové polymerizace používáme činidla, v jejichž molekulách je přítomna vazba s nízkou disociační energií, ale přitom je stále rozumně stabilní. Štěpení iniciátoru pak vyvoláváme termicky nebo fotochemicky. Příkladem takového „generátoru“ radikálů je benzoylperoxid, který se štěpí podle rovnice:

$$(\mathrm{C_6H_5CO})_2\mathrm{O_2} \longrightarrow 2\,(\mathrm{C_6H_5CO})\mathrm{O}$$

Radikály mohou také spontánně (termicky) vznikat štěpením molekul samotného monomeru. Tímto způsobem dochází k degradaci některých chemikálií při jejich skladování (např. akrylamidu).

Radikál vytvořený iniciací (označme jej obecně R) vstupuje do řady propagačních reakcí. Reakcí s jednou s molekulou monomeru nejprve vzniká nejkratší možný polymerní řetězec – označme jej X_1. Tento řetězec pak reaguje s další molekulou monomeru a vzniká řetězec o jednotku delší – X_2. Propagační kroky takto pokračují za vzniku řetězců mnoha různých délek (rychlostní konstanty těchto reakcí jsou přibližně stejné):

$$\begin{aligned}
\mathrm{R} + \mathrm{M} &\xrightarrow{k_\mathrm{p}} \mathrm{X}_1 \\
\mathrm{X}_1 + \mathrm{M} &\xrightarrow{k_\mathrm{p}} \mathrm{X}_2 \\
\mathrm{X}_2 + \mathrm{M} &\xrightarrow{k_\mathrm{p}} \mathrm{X}_3 \\
&\ldots
\end{aligned}$$

Růst řetězce je přerušován terminačními reakcemi – například rekombinací dvou rostoucích řetězců X_i, X_j za vzniku delšího X_{i+j} nebo disproporcionací těchto řetězců, při které vzniká jeden nasycený produkt (označme A_i) a jeden nenasycený produkt O_j (opět lze pro jednoduchost předpokládat, že obě reakce mají stejnou rychlostní konstantu):

$$\begin{aligned}
\mathrm{X}_i + \mathrm{X}_j &\xrightarrow{k_t} \mathrm{X}_{i+j} \\
\mathrm{X}_i + \mathrm{X}_j &\xrightarrow{k_t} \mathrm{A}_i + \mathrm{O}_j
\end{aligned}$$

Délky řetězců i, j mohou nabývat v principu libovolných hodnot. Pokud bychom zapsali rovnice pro časový vývoj koncentrací všech řetězců, měli bychom co do činění se soustavou nekonečně mnoha diferenciálních rovnic o nekonečně mnoha neznámých. Jak ukazujeme v boxu níže, situace se významně zjednoduší po uplatnění aproximace stacionárního stavu na koncentrace řetězců všech délek. Pro celkovou koncentraci rostoucích řetězců pak získáme jednoduchou podmínku

$$v_\mathrm{i} = v_\mathrm{t}$$

tj. ve stacionárním stavu je celková rychlost vzniku radikálů iniciací vyrovnána rychlostí jejich zániku terminací. Pro reakční rychlost definovanou vztahem (7.6) za této podmínky získáme vztah (v_i představuje rychlost iniciace vztaženou na jeden vzniklý radikál R):

$$v = \frac{k_\mathrm{p} c_\mathrm{M} \sqrt{v_\mathrm{i}}}{\sqrt{k_\mathrm{t}}}$$

Pro střední délku kinetického řetězce pak platí (viz box):

$$\langle \nu \rangle = \frac{v_\mathrm{p}}{2v_\mathrm{t}} = \frac{k_\mathrm{p} c_\mathrm{M}}{2\sqrt{v_\mathrm{i} k_\mathrm{t}}}$$

Odvození: střední délka kinetického řetězce při radikálové polymerizaci

Rychlost vzniku jednoho radikálu iniciací označíme jako v_i bez ohledu na konkrétní mechanismus. Reakční rychlost je dána vztahem

$$v = -\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{M}}{\mathrm{d}t}$$

přičemž k zániku monomeru dochází v každé propagační reakci:

$$-\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{M}}{\mathrm{d}t} = k_\mathrm{p} c_\mathrm{M} c_\mathrm{X1} + k_\mathrm{p} c_\mathrm{M} c_\mathrm{X2} + \ldots = k_\mathrm{p} c_\mathrm{M} \sum_j c_{\mathrm{X}j}$$

Koncentrace každého z jednotlivých řetězců Xj je velmi nízká a můžeme na ni uplatnit aproximaci stacionárního stavu. Například řetězec X_1 vzniká reakcí radikálu R s monomerem M, zaniká reakcí s monomerem M a terminačními reakcemi s řetězci všech délek. Pro časovou změnu jeho koncentrace platí:

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{X1}}{\mathrm{d}t} = k_\mathrm{p} c_\mathrm{R} c_\mathrm{M} - k_\mathrm{p} c_\mathrm{X1} c_\mathrm{M} - k_\mathrm{t} c_\mathrm{X1} \sum_j c_{\mathrm{X}j} = 0$$

Pro samotný radikál R pak platí:

$$\frac{\mathrm{d}c_R}{\mathrm{d}t} = v_\mathrm{i} - k_\mathrm{p} c_\mathrm{R} c_\mathrm{M}$$

Podobné podmínky nyní můžeme zapsat pro řetězce všech délek. Pokud získané rovnice sečteme, zjistíme, že podtržené členy se odečtou:

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{R}}{\mathrm{d}t} &= v_\mathrm{i} - \underline{k_\mathrm{p} c_\mathrm{R} c_\mathrm{M}} = 0 \\
\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{X1}}{\mathrm{d}t} &= \underline{k_\mathrm{p} c_\mathrm{R} c_\mathrm{M} - k_\mathrm{p} c_\mathrm{X1} c_\mathrm{M}} - k_\mathrm{t} c_\mathrm{X1} \sum_j c_{\mathrm{X}j} = 0 \\
\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{X2}}{\mathrm{d}t} &= \underline{k_\mathrm{p} c_\mathrm{X1} c_\mathrm{M} - k_\mathrm{p} c_\mathrm{X2} c_\mathrm{M}} - k_\mathrm{t} c_\mathrm{X2} \sum_j c_{\mathrm{X}j} = 0 \\
\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{X3}}{\mathrm{d}t} &= \underline{k_\mathrm{p} c_\mathrm{X2} c_\mathrm{M} - k_\mathrm{p} c_\mathrm{X3} c_\mathrm{M}} - k_\mathrm{t} c_\mathrm{X3} \sum_j c_{\mathrm{X}j} = 0 \\
&\ldots
\end{aligned}$$

Získáváme tak jednoduchou podmínku

$$v_\mathrm{i} = k_\mathrm{t} \left(\sum_j c_{\mathrm{X}j} \right)^2 = v_\mathrm{t}$$

podle níž je ve stacionárním stavu celková rychlost iniciačních reakcí rovna celkové rychlosti reakcí terminačních. Pro celkovou koncentraci radikálů získáváme vztah

$$\sum_j c_{\mathrm{X}j} = \sqrt{\frac{v_\mathrm{i}}{k_\mathrm{t}}}$$

Reakční rychlost je tedy rovna

$$v = -\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{M}}{\mathrm{d}t} = k_\mathrm{p} c_\mathrm{M} \sum_j c_{\mathrm{X}j} = \frac{k_\mathrm{p} c_\mathrm{M} \sqrt{v_\mathrm{i}}}{\sqrt{k_\mathrm{t}}}$$

Pro střední délku kinetického řetězce platí (v_p představuje celkovou rychlost všech propagačních reakcí, v_t všech terminací, bereme přitom v úvahu, že každou terminací zanikají současně dva radikály):

$$\langle \nu \rangle = \frac{v_\mathrm{p}}{2v_\mathrm{t}} = \frac{k_\mathrm{p} c_\mathrm{M} \sum_j c_{\mathrm{X}j}}{2k_\mathrm{t} \left(\sum_j c_{\mathrm{X}j}\right)^2} = \frac{k_\mathrm{p} c_\mathrm{M}}{2k_\mathrm{t} \sum_j c_{\mathrm{X}j}} = \frac{k_\mathrm{p} c_\mathrm{M} \sqrt{k_\mathrm{t}}}{2k_\mathrm{t} \sqrt{v_\mathrm{i}}} = \frac{k_\mathrm{p} c_\mathrm{M}}{2\sqrt{v_\mathrm{i} k_\mathrm{t}}}$$

Pokud by k zániku rostoucích řetězců docházelo pouze disproporcionací, byl by střední polymerizační stupeň $\langle X \rangle_n$ totožný s $\langle \nu \rangle$. Naopak pokud by výhradním terminačním mechanismem byla rekombinace řetězců, byl by střední polymerizační stupeň $\langle X \rangle_n$ roven dvojnásobku $\langle \nu \rangle$, protože délka každého propagací narostlého řetězce se terminací průměrně zdvojnásobí. Platí tedy

$$\langle X \rangle_n = \begin{cases} \dfrac{k_\mathrm{p} c_\mathrm{M}}{2\sqrt{v_\mathrm{i} k_\mathrm{t}}} & \text{pouze disproporcionace} \\ \dfrac{k_\mathrm{p} c_\mathrm{M}}{\sqrt{v_\mathrm{i} k_\mathrm{t}}} & \text{pouze rekombinace} \end{cases}$$

Získané vztahy naznačují, že střední polymerizační stupeň můžeme regulovat pomocí rychlosti iniciace – např. intenzitou záření použitého ke generování radikálů. Čím méně radikálů za jednotku času vytvoříme, tím delší nám narostou řetězce. Principiálně odlišnou cestu představuje použití tzv. **přenosového činidla** TH (v angličtině *transfer agent*), které předá rostoucímu řetězci X proton, a zastaví tím jeho růst:

$$\mathrm{TH} + \mathrm{X} \xrightarrow{k_\mathrm{TH}} \mathrm{XH} + \mathrm{T}$$

Vedlejším produktem je radikál T, který je ve srovnání s aktivními řetězci mnohem méně aktivní. Protože přenosová reakce představuje alternativní způsob zániku rostoucích řetězců, snižuje střední délku kinetického řetězce:

$$\langle \nu \rangle = \frac{v_\mathrm{p}}{2v_\mathrm{t} + v_\mathrm{TH}}$$

V boxu níže odvodíme vztah

$$\frac{1}{\langle \nu \rangle} = \frac{1}{\langle \nu \rangle_0} + \frac{k_\mathrm{TH} c_\mathrm{TH}}{k_\mathrm{p} c_\mathrm{M}}$$

který ukazuje, že střední délku polymerních řetězců můžeme přímo ovlivňovat pomocí koncentrace přenosového činidla c_TH, popř. jeho volbou (tj. hodnotou konstanty k_TH).

Odvození: vliv přenosového činidla na radikálovou polymerizaci

Pro radikálovou polymerizaci v přítomnosti přenosového činidla definujeme střední délku kinetického řetězce vztahem

$$\langle \nu \rangle = \frac{v_\mathrm{p}}{2v_t + v_\mathrm{TH}}$$

Úpravou získáme

$$\frac{1}{\langle \nu \rangle} = \frac{2v_t}{v_\mathrm{p}} + \frac{v_\mathrm{TH}}{v_\mathrm{p}}$$

Pro reakci v nepřítomnosti přenosového činidla platí

$$\langle\nu\rangle_0 = \frac{v_\mathrm{p}}{2v_t} \implies \frac{1}{\langle\nu\rangle_0} = \frac{2v_t}{v_\mathrm{p}}$$

Pro rychlosti přenosových a propagačních reakcí pak

$$v_\mathrm{TH} = k_\mathrm{TH} c_\mathrm{TH} \sum_j c_{\mathrm{X}j}$$
$$v_\mathrm{p} = k_\mathrm{p} c_\mathrm{M} \sum_j c_{\mathrm{X}j}$$

Spojením vztahů získáme

$$\frac{1}{\langle\nu\rangle} = \frac{2v_t}{v_\mathrm{p}} + \frac{v_\mathrm{TH}}{v_\mathrm{p}}$$
$$\frac{1}{\langle\nu\rangle} = \frac{1}{\langle\nu\rangle_0} + \frac{k_\mathrm{TH} c_\mathrm{TH} \sum_j c_{\mathrm{X}j}}{k_\mathrm{p} c_\mathrm{M} \sum_j c_{\mathrm{X}j}}$$
$$\frac{1}{\langle\nu\rangle} = \frac{1}{\langle\nu\rangle_0} + \frac{k_\mathrm{TH} c_\mathrm{TH}}{k_\mathrm{p} c_\mathrm{M}}$$

7.5 Exploze

O explozivní chemické reakci mluvíme v kontextu chemické kinetiky tehdy, pokud její rychlost nekontrolovatelně vzrůstá s časem až do úplné spotřeby reaktantů. Uvažujme dva možné mechanismy vedoucí k explozi: termální a kinetickou explozi. Základem termální exploze je příliš pomalá odvádění tepla uvolněného exotermní reakcí, která způsobí zvýšení teploty reakční směsi, a tím i další urychlení reakce. Ke kinetické explozi pak dojde při rychlém růstu koncentrace aktivních částic při řetězové reakci. Oba mechanismy se samozřejmě mohou uplatnit současně. V následujících dvou oddílech probereme podrobněji každý z nich zvlášť.

Termální exploze

Principem termální exploze je nekontrolované urychlování reakce teplem uvolněným při exotermní reakci. U „běžných“ exotermních reakcí nepozorujeme explozivní průběh díky dostatečně rychlému přenosu tepla do okolí (systém předává energii rozpouštědlu, kádince apod.). Ke kvalitativnímu rozboru podmínek exploze využijeme jednoduchou tepelnou bilanci.

Rychlost přenosu tepla popisujeme pomocí tepelného toku ϕ ($[\phi] = \mathrm{W}$):

$$\phi = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}$$

Uvažujme nyní exotermní reakci probíhající v uzavřené nádobě, která může vyměňovat teplo s okolím. K tepelnému toku přispívá probíhající reakce (tok ϕ_+) a přenos tepla do okolí (tok ϕ_-). Pro tepelný tok ϕ_+ platí

$$\phi_+ = v\Delta H$$

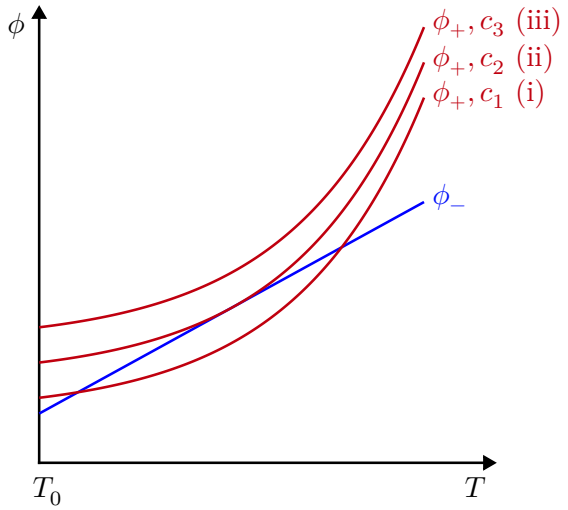
kde v je reakční rychlost a ΔH je reakční entalpie.[4] V případě reakce s mocninnou rychlostní rovnicí (reakční řád označíme β) a rychlostní konstantou popsanou Arrheniovou rovnicí (s parametry A, E_a) platí:

$$\phi_+ = A\mathrm{e}^{-\frac{E_\mathrm{a}}{RT}} c^\beta \Delta H$$

Tepelný tok ϕ_- je úměrný teplotnímu rozdílu mezi vnitřkem nádoby (T) a okolím (T_0), přičemž konstantou úměrnosti α je tzv. koeficient prostupu tepla (S, V jsou povrch a objem nádoby)

$$\phi_- = \alpha \frac{S}{V}(T - T_0)$$

Tepelný tok ϕ_- tedy s teplotou roste *lineárně*, zatímco tok ϕ_+ s teplotou roste *exponenciálně*. Současně tepelný tok ϕ_+ významně závisí na koncentraci reaktantů, zatímco ϕ_- nikoli. Obrázek 7.5 schematicky znázorňuje speciální případy výsledné tepelné bilance exotermní reakce v uzavřené nádobě. Případ (i) odpovídá relativně nízké koncentraci výchozí látky (c_1). Započátku ($T \to T_0$) převažuje uvolňování tepla reakcí ($\phi_+ > \phi_-$) a systém zvyšuje svou teplotu, poté ale dojde k vyrovnání obou toků ($\phi_+ = \phi_-$) a reakce může dále probíhat při odpovídající konstantní teplotě. Naopak křivka (iii) odpovídá natolik vysoké koncentraci reaktantu (c_3), že při žádné teplotě není možné systém dostatečně rychle uchladit: teplota systému a rychlost reakce tak nekontrolovaně roste. Mezním případem je křivka (ii) odpovídající takové koncentraci výchozí látky (c_2), při níž lze reakci udržet v izotermním (neexplozivním) režimu pouze při jediné teplotě. Tato křivka odpovídá tzv. **exploznímu limitu** reakce v dané nádobě.



Obr. 7.5: Závislost tepelného toku ϕ na teplotě. Teplotní tok ϕ_- (modře) s teplotou roste lineárně a nezávisí na koncentrací reaktantů. Teplotní tok ϕ_+ (červeně) s teplotou roste exponenciálně a roste s koncentrací reaktantů. Při překročení koncentrace c_2 (explozní limit) probíhá reakce explozivně při libovolné teplotě.

Kinetické exploze

Při kinetických explozích dochází k nekontrolovanému růstu koncentrace reaktivních částic, a tím i reakční rychlosti. Z pohledu kinetické klasifikace reakcí (viz kapitolu 1) může takový případ nastat u **rozvětvených řetězových reakcí**. V mechanismu těchto reakcí se vyskytuje alespoň jeden krok, při němž z jedné aktivní částice vzniknou dvě (popř. více) nové. Explozivně taková reakce probíhá tehdy, nejsou-li aktivní částice dostatečně rychle odstraňovány terminačními reakcemi.

Příkladem rozvětvené řetězové reakce je reakce vodíku s kyslíkem:

[4] Přesněji bychom měli uvažovat reakční vnitřní energii, protože pracujeme s isochorickým systémem.

$$2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O$$

Tato reakce je silně exotermní, nejde však o reakci elementární – aktivační bariéra přímé reakce vodíku s kyslíkem je příliš vysoká. Úplný mechanismus této reakce je poměrně komplikovaný (zahrnuje celkem 16 elementárních kroků). Výsledkem je složitá závislost reakční rychlosti na tlaku a teplotě. Zatímco při běžných podmínkách je reakce poměrně pomalá (např. při školních pokusech), za vysokých teplot a/nebo tlaků může nekontrolovatelně růst.

Abychom kvalitativně určili, za jakých podmínek bude reakce vodíku s kyslíkem probíhat explozivně, vybereme z úplného mechanismu pouze nejdůležitější kroky. Prvním krokem je vznik radikálů, např. reakcí

$$H_2 \longrightarrow 2\,H$$

U „běžných“ řetězových reakcí bychom očekávali, že vzniklý radikál H vstoupí do série propagačních reakcí, v nichž bude střídavě vznikat jiný radikál a radikál H, vždy spolu s molekulou produktu (H_2O). Nově však musíme do mechanismu zahrnout krok, kdy z *jednoho* radikálu vznikají *dva*, např.:

$$H + O_2 \longrightarrow O + OH$$

Oba vzniklé radikály pak mohou reagovat s molekulou vodíku:

$$\begin{aligned} O + H_2 &\longrightarrow OH + H \\ OH + H_2 &\longrightarrow H_2O + H \end{aligned}$$

Při reakci $H + O_2$ tedy dochází k **větvení** kinetického řetězce – oba radikály vstupují do různých elementárních reakcí (dvou „větví“), při nichž je obnovován radikál H. Jak ukazujeme v příkladu níže, aktivační bariéra větvícího kroku je vyšší než bariéry reakcí $O + H_2$, $OH + H_2$. Radikály O a OH tak budou ze systému účinně eliminovány relativně rychlými reakcemi s molekulou vodíku. Koncentrace těchto radikálů tedy bude velmi nízká.

Příklad 7.1

Zadání: Disociační energie vazeb O=O, H–H, O–H jsou postupně 5,1 eV, 4,5 eV, 4,4 eV. Jaké jsou aktivační energie reakcí i) $H + O_2 \longrightarrow OH + O$, ii) $O + H_2 \longrightarrow OH + H$, iii) $OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H$?

Řešení: Při uvedených elementárních reakcích dochází vždy k zániku jedné vazby a ke vzniku jedné vazby nové. Aktivační energie E_a dané elementární reakce tak bude rovna rozdílu disociačních energií D_0 těchto vazeb (popř. bude o něco vyšší). Pro jednotlivé případy získáváme:

$$\begin{aligned} E_a^{(i)} &= D_0(O{=}O) - D_0(O{-}H) = (5{,}1 - 4{,}4)\ \text{eV} = 0{,}7\ \text{eV} \\ E_a^{(ii)} &= D_0(H{-}H) - D_0(O{-}H) = (4{,}5 - 4{,}4)\ \text{eV} = 0{,}1\ \text{eV} \\ E_a^{(iii)} &= D_0(H{-}H) - D_0(O{-}H) = (4{,}5 - 4{,}4)\ \text{eV} = 0{,}1\ \text{eV} \end{aligned}$$

Aktivační bariéra reakce $H + O_2$ je tedy vyšší než reakce vzniklých radikálů s molekulou H_2. Díky exponenciální závislosti reakční rychlosti na aktivační energii tedy budou reakce $OH + H_2$, $O + H_2$ podstatně rychlejší než reakce $H + O_2$.

V případě radikálu H je situace složitější. Reakce $H + O_2$ je kvůli vysoké aktivační bariéře pomalá – z obou produktů navíc opět rychle vzniká původní radikál H. Kvůli větvícímu kroku se tedy radikály

H budou v systému hromadit. K jejich zániku naopak dochází terminačními reakcemi, např. trimolekulární srážkou (vzniklý produkt HO_2 je sice také radikálem, ale ve srovnání s ostatními není příliš reaktivní):

$$H + O_2 + M \longrightarrow HO_2 + M^*$$

nebo monomolekulární srážkou se stěnou nádoby[5]:

$$H \longrightarrow \tfrac{1}{2} H_2$$

Pokud terminační reakce nebudou eliminovat radikály H ze systému dostatečně rychle ve srovnání s větvícím krokem $H + O_2$, bude reakce probíhat explozivně. Shrňme nyní navržený mechanismus:

$$\begin{aligned}
\text{iniciace} \quad & H_2 \xrightarrow{k_\mathrm{i}} 2\ H \\
\text{větvení} \quad & H + O_2 \xrightarrow{k_\mathrm{b}} OH + O \\
& O + H_2 \xrightarrow{k'_\mathrm{b}} OH + H \\
\text{propagace} \quad & OH + H_2 \xrightarrow{k_\mathrm{p}} H_2O + H \\
\text{terminace} \quad & H \xrightarrow{k_\mathrm{t}} \tfrac{1}{2} H_2 \\
& H + O_2 + M \xrightarrow{k'_\mathrm{t}} HO_2 + M^*
\end{aligned}$$

Celková koncentrace radikálů v systému (označme ji n) bude prakticky totožná s koncentrací radikálů H (radikálů OH, O je v systému mnohem méně, viz výše). Uplatněním aproximace stacionárního stavu na koncentrace radikálů OH a O (ne H!, viz box níže) získáme pro časovou závislost n diferenciální rovnici:

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = 2k_\mathrm{i}c_{H_2} + (2k_\mathrm{b}c_{O_2} - k_\mathrm{t} - k'_\mathrm{t}c_{O_2}c_\mathrm{M})n = v_0 + (f - g)n = v_0 + \phi n$$

Zde jsme označili rychlost vzniku radikálů iniciací v_0 a zavedli tzv. větvící faktor ϕ jako rozdíl rychlostí větvícího kroku f a celkové rychlosti terminačních reakcí g (po vydělení koncentrací $c_\mathrm{H} \approx n$). Řešením této diferenciální rovnice s počáteční podmínkou $n(0) = 0$ (viz box) získáme pro časový vývoj celkové koncentrace radikálů vztah

$$\boxed{n = \frac{v_0}{\phi}\left(\mathrm{e}^{\phi t} - 1\right)}$$

Probíhají-li terminační reakce rychleji než větvící krok ($g > f$), pak je větvící faktor ϕ záporný a koncentrace radikálů v systému v čase klesá. Naopak pokud radikály nejsou terminacemi eliminovány dostatečně rychle ($g < f$), je větvící faktor kladný a koncentrace radikálů roste nade všechny meze (pro $t \to \infty$ je $n \to \infty$). Hodnoty f, g přitom závisí na tlaku (jsou funkcemi c_{O_2}, c_M) a na teplotě (díky teplotní závislosti rychlostních konstant $k_\mathrm{i}, k_\mathrm{b}, k'_\mathrm{b}$). Z těchto závislostí vyplývají tzv. **explozní limity**, tj. hodnoty teplot a tlaků, při nichž je $\phi = 0$, a při jejichž překročení reakce přechází do explozního režimu.

[5] Molekularitou zde nepřesně myslíme reakční řád – jde o reakci katalyzovanou povrchem, její molekularita tedy není přísně vzato definována.

Odvození: vývoj celkové koncentrace radikálů v reakční směsi $H_2 + O_2$

Pro rychlosti jednotlivých elementárních kroků platí:

$$\begin{aligned} v_\mathrm{i} &= k_\mathrm{i} c_{\mathrm{H}_2} \\ v_\mathrm{b} &= k_\mathrm{b} c_\mathrm{H} c_{\mathrm{O}_2} \\ v'_\mathrm{b} &= k'_\mathrm{b} c_\mathrm{O} c_{\mathrm{H}_2} \\ v_\mathrm{p} &= k_\mathrm{p} c_\mathrm{OH} c_{\mathrm{H}_2} \\ v_\mathrm{t} &= k_\mathrm{t} c_\mathrm{H} \\ v'_\mathrm{t} &= k'_\mathrm{t} c_\mathrm{H} c_{\mathrm{O}_2} c_\mathrm{M} \end{aligned}$$

Koncentrace radikálů OH a O je velmi nízká a lze na ni uplatnit aproximaci stacionárního stavu:

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}c_\mathrm{OH}}{\mathrm{d}t} &= v_\mathrm{b} + v'_\mathrm{b} - v_\mathrm{p} = 0 \\ \frac{\mathrm{d}c_\mathrm{O}}{\mathrm{d}t} &= v_\mathrm{b} - v'_\mathrm{b} = 0 \end{aligned}$$

Naopak koncentrace radikálů H se v čase mění a lze ji ztotožnit s celkovou koncentrací radikálů v systému n. Platí tak

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = 2v_\mathrm{i} - v_\mathrm{b} + v'_\mathrm{b} + v_\mathrm{p} - v_\mathrm{t} - v'_\mathrm{t}$$

Spojením s podmínkami stacionárního stavu pro radikály OH, O získáváme

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = 2v_\mathrm{i} + 2v_\mathrm{b} - v_\mathrm{t} - v'_\mathrm{t}$$

a po explicitním vyjádření rychlostí elementárních reakcí

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = 2k_\mathrm{i} c_{\mathrm{H}_2} + 2k_\mathrm{b} n c_{\mathrm{O}_2} - k_\mathrm{t} n - k'_\mathrm{t} n c_{\mathrm{O}_2} c_\mathrm{M}$$

Označme nyní v_0 rychlost vzniku H, f rychlost větvícího kroku (při jednotkové koncentraci $c_\mathrm{H} \approx n$), g rychlost terminačních reakcí (při jednotkové koncentraci $c_\mathrm{H} \approx n$) a $\phi = f - g$ jako větvící faktor:

$$\begin{aligned} v_0 &= 2k_\mathrm{i} c_{\mathrm{H}_2} \\ f &= 2k_\mathrm{b} c_{\mathrm{O}_2} \\ g &= k_\mathrm{t} + k'_\mathrm{t} c_{\mathrm{O}_2} c_\mathrm{M} \end{aligned}$$

Rovnice pro časovou závislost n pak přejde do přehlednějšího tvaru

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = v_0 + \phi n$$

Integrací této rovnice s počáteční podmínkou $n(0) = 0$ získáme

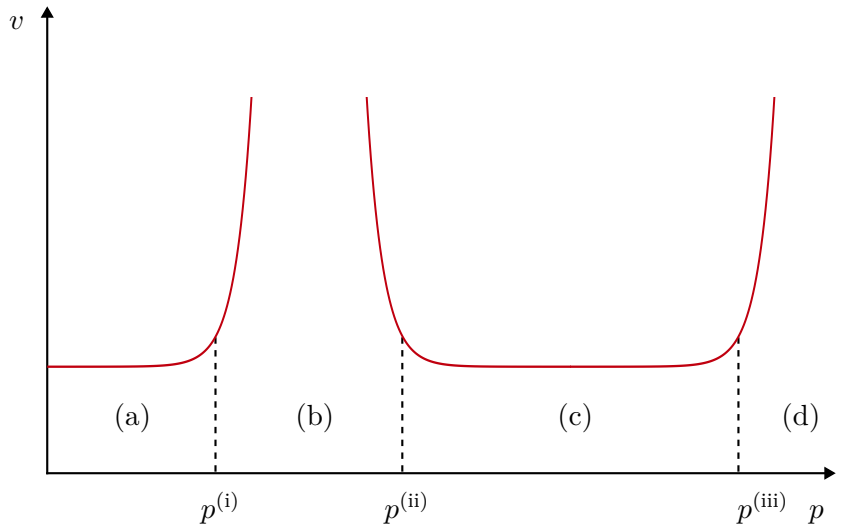
$$\begin{aligned} \int_0^t \mathrm{d}t &= \int_0^n \frac{\mathrm{d}n}{v_0 + \phi n} \\ t &= \left[\frac{1}{\phi} \ln\left(v_0 + \phi n\right) \right]_0^n \\ \phi t &= \ln\left(v_0 + \phi n\right) - \ln v_0 \end{aligned}$$

a úpravou pak výsledný vztah pro časový vývoj celkové koncentrace radikálů v systému

$$\boxed{n = \frac{v_0}{\phi}\left(\mathrm{e}^{\phi t} - 1\right)}$$

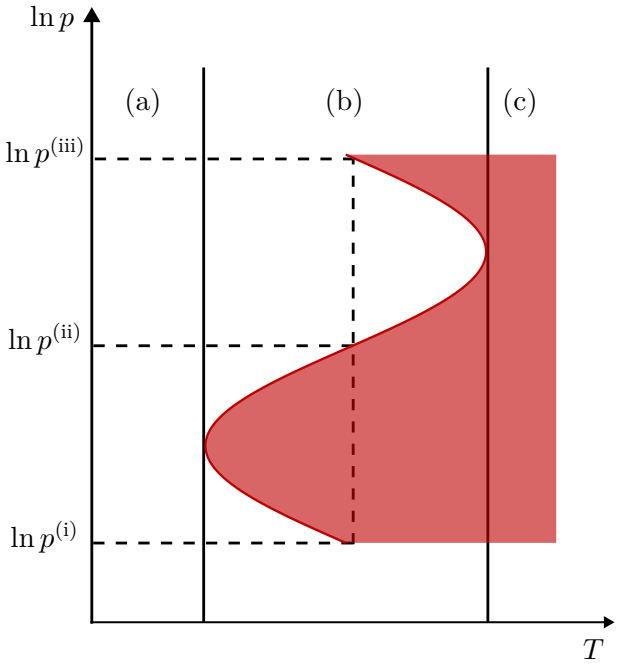
z nějž je zřejmé, že reakce probíhá explozivně tehdy, je-li větvící faktor kladný (pak $n \to \infty$ pro $t \to \infty$). V opačném případě terminační reakce dostatečně rychle eliminují radikály H ze systému a n klesá ke konstantní hodnotě.

Na Obr. 7.6 je schematicky znázorněna závislost rychlost reakce $H_2 + O_2$ na celkovém tlaku p. Při nízkých tlacích (oblast a) radikály H převážně zanikají monomolekulární terminací (ulpívání na stěnu), a reakce tak probíhá poměrně pomalu – právě tuto oblast známe ze školních pokusů s vodíkem. Při překročení tzv. prvního explozního limitu (v obrázku $p^{(\mathrm{i})}$ a oblast b) rychlost roste nade všechny meze, protože nejrychlejším krokem mechanismu se stává větvící reakce $H + O_2$. Naopak překročení limitu $p^{(\mathrm{ii})}$ (oblast c) odpovídají natolik vysokým tlakům, při nichž začnou být dominantní trimolekulární terminace $H + O_2 + M$. Při tlacích $p > p^{(\mathrm{iii})}$ (oblast d) reakce opět probíhá explozivně díky reakcím s minoritními radikály (např. HO_2), zároveň se typicky uplatňuje i termální exploze.



Obr. 7.6: Závislost rychlosti reakce $H_2 + O_2$ na celkovém tlaku. V oblasti (a) dominuje zánik radikálů H ulpíváním na stěně, v oblasti (b) větvicí krok $H + O_2$, v oblasti (c) trimolekulární srážky $H + O_2 + M$ a v oblasti (d) dochází k termální explozi. Mezní hodnoty celkového tlaku při dané teplotě $p^{(\mathrm{i})}, p^{(\mathrm{ii})}, p^{(\mathrm{iii})}$ nazýváme explozními limity.

Závislost znázorněná na Obr. 7.6 odpovídá určité teplotě. Jak ukazuje Obr. 7.7, při nízkých teplotách (oblast a) nedochází k explozi při libovolně vysokém celkovém tlaku, naopak při dostatečně vysokých teplotách (oblast c) probíhá reakce explozivně při libovolné hodnotě tlaku. Existence tří explozních limitů (podle Obr. 7.6) tak odpovídá určitému intervalu teplot (oblast b). Příčiny tohoto chování je třeba hledat v teplotních závislostech rychlostních konstant $k_\mathrm{i}, k_\mathrm{b}, k'_\mathrm{b}$.



Obr. 7.7: V červeně vyznačené oblasti tlaků a teplot probíhá reakce $H_2 + O_2$ explozivně. V rozmezí teplot odpovídající oblasti (a) neprobíhá reakce explozivně, v oblasti (b) existují tlakové explozní limity, v oblasti (c) reakce probíhá reakce explozivně při libovolném tlaku.

8 Homogenní katalýza

8.1 Základní pojmy

Chemickou reakci často můžeme urychlit přidáním látky, která z reakce vystupuje nezměněna. Takové látky nazval Berzelius roku 1836 **katalyzátory**. Pomocí jiných látek naopak můžeme reakci zpomalit, mluvíme pak o **inhibitorech** (popř. o negativních katalyzátorech). Například rozklad peroxidu vodíku probíhá za běžných teplot poměrně pomalu, lze jej nicméně urychlit různými sloučeninami přechodných kovů, např. oxidem manganičitým

$$2\,H_2O_2 \xrightarrow{MnO_2} 2\,H_2O + O_2 \quad \text{rychle}$$

Zpomalení rozkladu naopak docílíme například přídavkem kyseliny fosforečné

$$2\,H_2O_2 \xrightarrow{H_3PO_4} 2\,H_2O + O_2 \quad \text{pomalu}$$

V některých případech může být katalyzátorem přímo produkt, který reakcí vzniká. Tento jev nazýváme **autokatalýzou** (naopak zpomalování reakce vznikajícím produktem autoinhibicí). Dobře viditelným příkladem autokatalytické reakce je oxidace šťavelové kyseliny manganistanem v kyselém prostředí

$$2\,MnO_4^- + 5\,(COOH)_2 + 6\,H^+ \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 10\,CO_2 + 8\,H_2O$$

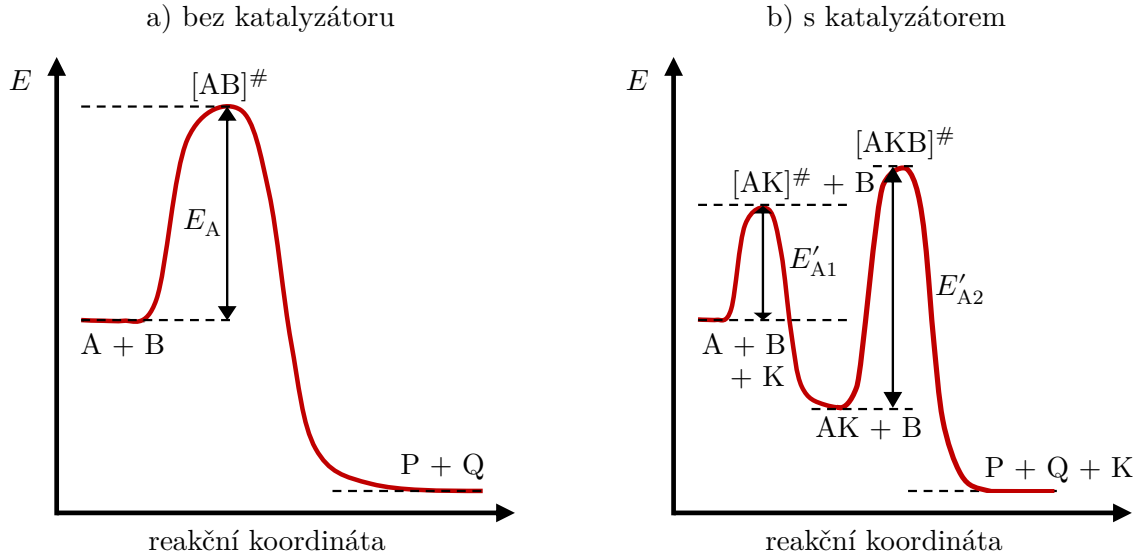
Tato reakce je urychlována vznikajícími manganatými ionty. Zpočátku proto probíhá pomalu, po nahromadění malého množství iontů manganatých se nicméně výrazně urychlí.

Podobně může katalyticky působit i samotný substrát. Například při esterifikaci karboxylové kyseliny může reagující kyselina současně působit jako kyselý katalyzátor (viz následující oddíl)

$$RCOOH + R'OH \xrightarrow{RCOOH} RCOOR' + H_2O$$

Na molekulární úrovni můžeme působení katalyzátoru vysvětlit v termínech energetického profilu reakce. Na Obr. 8.1 vidíme energetický profil reakce $A + B \longrightarrow P + Q$, která probíhá a) nekatalyzovaným, b) katalyzovaným mechanismem. Zatímco nekatalyzovaná reakce je elementární reakcí a její aktivační bariéra je E_A, katalyzovaná reakce je popsána mechanismem

$$\begin{aligned} A + K &\rightleftharpoons AK \\ AK + B &\longrightarrow P + Q + K \end{aligned}$$



Obr. 8.1: Obecná reakce $\mathrm{A} + \mathrm{B} \longrightarrow \mathrm{P} + \mathrm{Q}$ probíhající a) nekatalyzovaným, b) katalyzovaným mechanismem. Schémata představují řezy hyperplochami potenciální energie, které jsou obecně funkcemi jiných proměnných.

tj. nejdříve dochází k tvorbě komplexu reaktantu A a katalyzátoru (aktivační bariéra E'_{A1}) a v následné bimolekulární srážce komplexu AK s reaktantem B (aktivační bariéra E'_{A2}) dochází k uvolnění katalyzátoru a vznikajících produktů P, Q. Platí přitom (viz obrázek)

$$E'_{\mathrm{A1}} < E_{\mathrm{A}},\ E'_{\mathrm{A2}} < E_{\mathrm{A}}$$

proto probíhá v přítomnosti katalyzátoru rychleji. V obecném případě by mohl být katalyzovaný mechanismus tvořen větším počtem kroků, přičemž bariéra pro každý z těchto kroků je vždy menší než bariéra nekatalyzované (přímé) reakce.

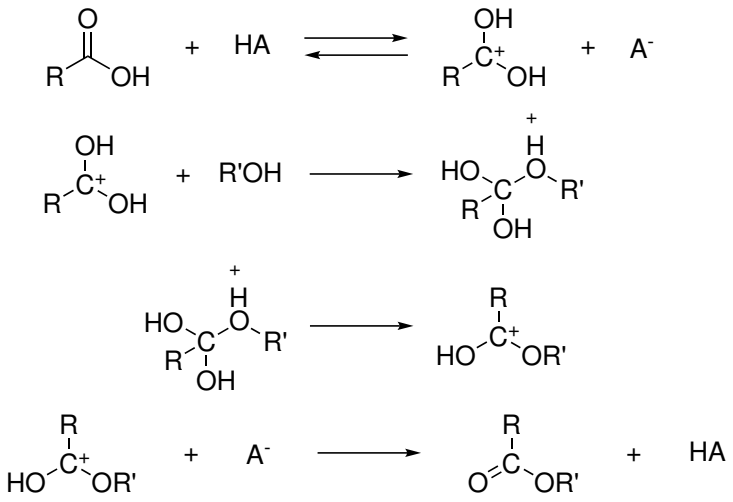
Schematický obrázek 8.1 by měl potlačit dojem, že katalyzátor je schopen „snížit aktivační energii“ dané reakce. Aktivační energii nekatalyzované reakce nemůžeme snížit, katalyzátor pouze otevírá alternativní mechanismus, v němž jsou aktivační energie nižší. Při teoretickém modelování bychom měli v obou případech co do činění s jiným kvantovým systémem: v a) tvořeným částicemi A, B, P, Q, $[\mathrm{AB}]^{\#}$, zatímco v b) navíc částicemi K, AK, $[\mathrm{AK}]^{\#}$ a $[\mathrm{AKB}]^{\#}$. Matematicky vzato je tedy potenciální energie v obou případech funkcemi jiné sady proměnných. Obecně může reakce probíhat současně oběma mechanismy, nekatalyzovaným rychlostí v_{nekat} a katalyzovaným rychlostí v_{kat}, protože je však druhá rychlost typicky mnohem větší, platí pro výslednou rychlost

$$v = v_{\mathrm{nekat}} + v_{\mathrm{kat}} \approx v_{\mathrm{kat}}$$

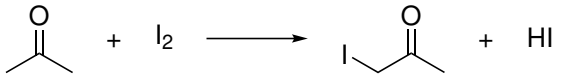
Katalýza je velmi široký fenomén. Můžeme ji třídit podle různých hledisek. Podle podstaty katalyzátoru mluvíme o acidobazické katalýze, enzymové katalýze, biokatalýze (kdy jako katalyzátor působí celé buňky, nebo třeba organely) a katalýze kovovými ionty. Často také rozlišujeme **homogenní katalýzu**, kdy se katalyzátor nachází v téže fázi jako reaktanty, od **heterogenní katalýzy**, kdy katalyzátor tvoří samostatnou fázi (obvykle pevný povrch, na kterém probíhá reakce). Homogenní katalyzátory obvykle působí specifičtěji a účinněji, komplikaci ale představuje nutnost katalyzátor separovat a jeho postupné opotřebení. Hraničním případem je **mezifázová katalýza**, kdy se alespoň jeden z reaktantů nachází v jiné fázi než ostatní reaktanty. Katalyzovaná reakce pak probíhá na fázovém rozhraní.

8.2 Acidobazická katalýza

Katalytický účinek kyselin a zásad spočívá v tvorbě reaktivnějších – protonovaných nebo deprotonovaných – forem některé z molekul reaktantů. Známým příkladem je kysele katalyzovaná esterifikace. Zatímco samotná kyselina (RCOOH) reaguje s alkoholem (R'OH) poměrně pomalu, její protonace reakci významně urychlí:



Jiným příkladem je jodace acetonu:



Reakce probíhá nekatalyzovaným i katalyzovaným mechanismem, výsledná rychlostní konstanta je tak dána součtem jednotlivých příspěvků. Měřením rychlostních konstant při různém pH (ve vodném prostředí) můžeme pro tuto reakci získat následující závislost:

$$k = k_0 + k_{\mathrm{H_3O^+}} c_{\mathrm{H_3O^+}} + k_{\mathrm{OH^-}} c_{\mathrm{OH^-}}$$

kde $k_{\mathrm{H_3O^+}}$ je rychlostní konstanta odpovídající kysele katalyzované reakci, $k_{\mathrm{OH^-}}$ reakci katalyzované bazicky. Rychlostní konstanta k_0 vlastně odpovídá mechanismu, při němž jako donor/akceptor protonu slouží samotné rozpouštědlo. Při 25 °C mají konstanty hodnoty $k_0 = 2{,}8 \cdot 10^{-8}$ s^{-1}, $k_{\mathrm{H_3O^+}} = 1{,}864 \cdot 10^{-3}$ dm^3 mol^{-1} s^{-1} a $k_{\mathrm{OH^-}} = 15$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}. Jodaci acetonu tedy v principu můžeme katalyzovat kysele i bazicky. Při daném pH je nicméně dostatečně vysoká koncentrace iontů pouze jednoho typu, a jeden z mechanismů proto převládá. Nekatalyzovaná reakce (v níž dochází pouze k výměně protonu s rozpouštědlem) probíhá pomalu.

Slouží-li jako katalyticky aktivní částice protonovaná (deprotonovaná) forma rozpouštědla, hovoříme o **specifické kyselé (bazické) katalýze**. Je-li rozpouštědlem voda, pak např. za specifickou kyselou katalýzu zodpovídají ionty H_3O^+. Samotná kyselina (HA) přidávaná do reakční směsi tak slouží pouze k posouvání autoprotolytické rovnováhy směrem k iontům protonovaného rozpouštědla. Pokud bychom provedli kinetický experiment při stejném pH a různé koncentraci kyseliny, získali bychom vždy stejnou reakční rychlost. V rychlostní rovnici by tedy vystupovala pouze koncentrace iontů rozpouštědla, nikoli koncentrace kyseliny.

Existuje však také **obecná kyselá (bazická) katalýza**, kde jako katalyticky aktivní částice slouží všechny molekuly schopné poskytnout (přijmout) proton. V tomto případě by měření při stejném pH

a různých koncentrací (např. kyseliny) vedlo k různým hodnotám reakční rychlosti. Pro výslednou rychlostní konstantu ve vodném prostředí by tak platilo např.:

$$k = k_0 + k_{\mathrm{H_3O^+}} c_{\mathrm{H_3O^+}} + k_{\mathrm{OH^-}} c_{\mathrm{OH^-}} + k_{\mathrm{HA}} c_{\mathrm{HA}} + k_{\mathrm{A^-}} c_{\mathrm{A^-}}$$

Vysvětlení experimentálních závislostí rychlostních konstant na pH je obecně obtížným úkolem. Často se např. s měnícím pH mění také dominantní reakční mechanismus. Pro jednoduchost se zaměříme na základní schéma kysele katalyzované reakce: substrát S reaguje s činidlem $\mathrm{X^-}$ v přítomnosti kyseliny HA. Nejprve dochází k protonaci substrátu S, protonovaný substrát $\mathrm{SH^+}$ pak reaguje s činidlem $\mathrm{X^-}$ za vzniku produktů:

$$\mathrm{S + HA} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{SH^+ + A^-}$$
$$\mathrm{SH^+ + X^-} \xrightarrow{k_2} \mathrm{P + Q}$$

Reakční rychlost definujeme pomocí časové změny koncentrace produktu, pro kterou platí

$$v = \frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{P}}}{\mathrm{d}t} = k_2 c_{\mathrm{SH^+}} c_{\mathrm{X^-}}$$

Uplatněním aproximace stacionárního stavu na koncentraci protonované formy substrátu získáme

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{SH^+}}}{\mathrm{d}t} = k_1 c_{\mathrm{S}} c_{\mathrm{HA}} - k_{-1} c_{\mathrm{SH^+}} c_{\mathrm{A^-}} - k_2 c_{\mathrm{SH^+}} c_{\mathrm{X^-}} \approx 0$$

odkud

$$c_{\mathrm{SH^+}} = \frac{k_1 c_{\mathrm{S}} c_{\mathrm{HA}}}{k_{-1} c_{\mathrm{A^-}} + k_2 c_{\mathrm{X^-}}}$$

Pro reakční rychlost tedy platí

$$v = \frac{k_1 k_2 c_{\mathrm{S}} c_{\mathrm{HA}} c_{\mathrm{X^-}}}{k_{-1} c_{\mathrm{A^-}} + k_2 c_{\mathrm{X^-}}}$$

Uvažujeme nyní dva limitní případy. Pokud $k_{-1} c_{\mathrm{A^-}} \ll k_2 c_{\mathrm{X}}$, pak lze lze první člen ve jmenovateli zanedbat vůči druhému a získáváme

$$v = k_1 c_{\mathrm{S}} c_{\mathrm{HA}}$$

V tomto případě se protonovaný substrát $\mathrm{SH^+}$ rychle rozpadá za vzniku produktu, rychlost výsledné reakce je ale určována relativně pomalou protonací, jde tedy o možný mechanismus **obecné kyselé katalýzy**. Experimentální rychlostní konstanta odpovídá konstantě k_1, která závisí na struktuře substrátu a dané kyseliny HA. Tyto vztahy můžeme popsat pomocí různých empirických pravidel, například

$$\log k_1 = \alpha \log K_{\mathrm{A}} + \beta$$

kde K_{A} je disociační konstanta dané kyseliny (α, β jsou parametry). Naopak, pokud $k_{-1} c_{\mathrm{A^-}} \gg k_2 c_{\mathrm{X}}$, pak

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{c_{\mathrm{HA}}}{c_{\mathrm{A^-}}} c_{\mathrm{S}} c_{\mathrm{X^-}}$$

Do získaného vztahu můžeme nyní dosadit z definice disociační konstanty

$$K_{\mathrm{A}} = \frac{c_{\mathrm{H^+}} c_{\mathrm{A^-}}}{c_{\mathrm{HA}}} \implies \frac{c_{\mathrm{HA}}}{c_{\mathrm{A^-}}} = \frac{c_{\mathrm{H^+}}}{K_{\mathrm{A}}}$$

a získat tak

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} K_{\mathrm{A}}} c_{\mathrm{H^+}} c_{\mathrm{S}} c_{\mathrm{X^-}} = k_{\mathrm{exp}} c_{\mathrm{H^+}} c_{\mathrm{S}} c_{\mathrm{X^-}}$$

V tomto případě naopak velmi rychle dochází k protonaci substrátu, přeměna částice SH^+ je nicméně pomalá. Jde tedy o příklad **specifické** kyselé katalýzy.

Podobně bychom mohli analyzovat i další příklady, kdy je podstatou mechanismu deprotonizace substrátu, popř. (de)protonizace činidla. Vždy bychom mohli rozlišit dva limitní případy, popisující mechanismus buď obecné, nebo specifické acidobazické katalýzy.

9 Heterogenní katalýza

9.1 Heterogenní katalýza v chemii a v průmyslu

Ačkoli se v akademických laboratořích nejčastěji setkáváme s homogenní katalýzou, v průmyslové praxi zcela dominuje katalýza heterogenní – absolventi vysokých škol přírodovědného či chemického zaměření se v reálném průmyslovém prostředí setkávají prakticky výhradně s heterogenními katalyzátory. Odhady uvádějí, že heterogenní katalýza představuje přibližně 90 % objemu všech průmyslových chemických výrob a lze ji spojit s až 30–40 % světového HDP. Její význam sahá od rafinace ropy přes výrobu základních petrochemikálií až po průmyslové procesy související s ochranou životního prostředí.

Tabulka 9.1 shrnuje čtyři klíčové kategorie heterogenních katalyzátorů. Kovové katalyzátory jako Ni či Pd jsou standardem pro hydrogenační a dehydrogenační procesy díky své schopnosti aktivovat chemickou vazbu vodíku. Polovodivé oxidy (např. NiO, MgO) se osvědčují v oxidačních a desulfurizačních reakcích. Nevodivé oxidy (jako Al_2O_3, MgO) nacházejí uplatnění v hydrataci a dehydrataci díky velké povrchové ploše a stabilitě při vysokých teplotách. Kyselé materiály, především zeolity, umožňují krakování uhlovodíků a polymeraci monomerů ve složitých rafinérských a petrochemických procesech.

Tabulka 9.1: Přehled hlavních skupin heterogenních katalyzátorů, jejich typických reakcí a příkladů.

Typ katalyzátoru	Typ reakce	Příklady
Kovy	hydrogenace, dehydrogenace	Ni, Fe, Pd, Pt
Polovodivé oxidy	oxidace, desulfurace	NiO, MgO
Nevodivé oxidy	hydratace, dehydratace	Al_2O_3, MgO
Kyselé materiály	krakování, polymerace	zeolity

S rozvojem materiálových věd došlo k významnému posunu od tradičních pevných katalyzátorů s hladkými nebo hrubšími povrchy k sofistikovaným nano- a mezopórovým strukturám, jako jsou zeolity. Hlavní motivací je zvýšení dostupné povrchové plochy při současném zachování mechanické a termální stability. Zatímco u konvenčních katalyzátorů je aktivní plocha omezena externím povrchem částic, u pórovitých materiálů se využívá vnitřní porozity o velikosti od několika (nanopóry) až po stovky (mezopóry) nanometrů.

9.2 Kinetický model heterogenní katalýzy

Uvažujme nyní povrchem katalyzovaný monomolekulární rozpad molekuly A na produkt P. Z pohledu chemické kinetiky můžeme celý děj zapsat mechanismem

$$\mathrm{A} + \mathrm{S} \underset{k_\mathrm{d}}{\overset{k_\mathrm{a}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{A(S)} \xrightarrow{k_\mathrm{r}} \mathrm{P}$$

Toto schéma popisuje dva na sebe navazující děje:

- $\mathrm{A} + \mathrm{S} \underset{k_\mathrm{d}}{\overset{k_\mathrm{a}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{A(S)}$ s rychlostními konstantami k_a (adsorpce) a k_d (desorpce) znázorňuje navázání molekuly A na aktivní místo povrchu S s možností desorpce molekuly A zpět do objemové fáze,
- $\mathrm{A(S)} \xrightarrow{k_\mathrm{r}} \mathrm{P}$ představuje samotnou povrchovou reakci, při které se vázaná molekula transformuje na produkt P a uvolní se (současně či následně) aktivní místo S.

Ke zpracování takového mechanismu můžeme přistoupit běžnými přístupy chemické kinetiky za pomoci aproximace stacionárního stavu. Pro rychlost vzniku produktu platí

$$v = \frac{\mathrm{d[P]}}{\mathrm{d}t} \;=\; k_\mathrm{r}\,[\mathrm{A(S)}]$$

a množství molekul adsorbovaných na povrch [A(S)] určíme z aproximace stacionárního stavu, tj.

$$\frac{\mathrm{d[A(S)]}}{\mathrm{d}t} = k_\mathrm{a}\,[\mathrm{A}]\,[\mathrm{S}] \;-\; k_\mathrm{d}\,[\mathrm{A(S)}] \;-\; k_\mathrm{r}\,[\mathrm{A(S)}] \;\approx\; 0$$

z čehož

$$[\mathrm{A(S)}] \;=\; \frac{k_\mathrm{a}\,[\mathrm{A}]\,[\mathrm{S}]}{k_\mathrm{d} + k_\mathrm{r}}$$

Pro rychlost povrchem katalyzované reakce tak můžeme psát

$$\boxed{v \;=\; \frac{k_\mathrm{r} k_\mathrm{a}\,[\mathrm{A}]\,[\mathrm{S}]}{k_\mathrm{d} + k_\mathrm{r}}}$$

Na základě tohoto získaného vztahu můžeme rozlišit dva režimy:

- **Režim rychlé reakce na povrchu**. V tomto případě nastává situace, kdy je rychlost samotné přeměny adsorbované molekuly A na produkt mnohem vyšší než rychlost desorpce, rychlostní konstanta samotné reakce tak bude mnohem větší než rychlostní konstanta desorpce ($k_\mathrm{r} \gg k_\mathrm{d}$). Ve jmenovateli tak můžeme rychlostní konstantu pro desorpci zanedbat ($k_\mathrm{d} + k_\mathrm{r} \approx k_\mathrm{r}$) a získáme

  $$v = \frac{k_\mathrm{r} k_\mathrm{a}\,[\mathrm{A}]\,[\mathrm{S}]}{k_\mathrm{r}} = k_\mathrm{a}\,[\mathrm{A}]\,[\mathrm{S}]$$

  Rychlost reakce je tak v tomto případě řízena prvním krokem v přímém směru, tj. adsorpcí molekul A na povrch, což dává smysl, neb dle předpokladu pokud se molekula A adsorbuje na povrch, tak velmi rychle zreaguje na produkt P a rychlost desorpce je zanedbatelná.

- **Režim rychlé desorpce**. Zde naopak předpokládáme, že rychlost desorpce bude v porovnání s přeměnou adsorbované molekuly A na produkt velmi rychlá ($k_\mathrm{d} \gg k_\mathrm{r}$), a tedy že ve jmenovateli můžeme rychlostní konstantu k_r zanedbat ($k_\mathrm{d} + k_\mathrm{r} \approx k_\mathrm{d}$), což vede ke vztahu

  $$v = \frac{k_\mathrm{r} k_\mathrm{a}}{k_\mathrm{d}}\,[\mathrm{A}]\,[\mathrm{S}]$$

  Uvědomíme-li si, jak je pro adsorpci molekuly A definována rovnovážná konstanta K, tj. že $K = \frac{k_\mathrm{a}}{k_\mathrm{d}}$ a taky $K = \frac{[\mathrm{A(S)}]_\mathrm{eq}}{[\mathrm{A}][\mathrm{S}]}$, můžeme vztah přepsat jako

  $$v = k_\mathrm{r}\,\underbrace{\frac{k_\mathrm{a}}{k_\mathrm{d}}}_{K}\,[\mathrm{A}]\,[\mathrm{S}] = k_\mathrm{r}\,K\,[\mathrm{A}]\,[\mathrm{S}] = k_\mathrm{r}\,[\mathrm{A(S)}]_\mathrm{eq}$$

  Tím, že jsme využili vztahu pro rovnovážnou konstantu adsorpce molekuly A na povrch, předpokládáme, že se rychle ustaví rovnováha mezi adsorbovanými a volnými molekulami A, přičemž

rovnovážné množství adsorbovaných molekul A na povrchu je pak právě $[\mathrm{A(S)}]_{\mathrm{eq}}$. Je to pak toto množství, které určuje rychlost děje v rámci režimu rychlé desorpce, jelikož samotná přeměna látky A na P je relativně pomalá, a je tedy rychlost určujícím krokem. Reaktantem v této rychlost určující reakci je adsorbovaná molekula A, která je v rovnováze s objemovou fází, a proto zde vystupuje rovnovážná koncentrace.

První režim zjevně nehraje v heterogenní kinetice příliš velkou roli. Katalyzované reakce typicky probíhají dosti pomalu i s katalyzátorem. Pracujeme tak obvykle v režimu, kdy se rychle ustaví rovnováha mezi molekulou v objemové fázi a molekulou adsorbovanou na povrchu.

Hraje-li tedy adsorbovaná molekula klíčovou roli v kinetice heterogenních dějů, bude zřejmě výhodné znát způsoby, jak tato adsorpce může probíhat. Proto bude nutné si alespoň základní informace o adsorpci zopakovat. Budeme mít přitom na mysli především reakce v plynné fázi, stejně dobře by ale objemovou fází mohl být kapalný roztok.

Pro úplnost zde ještě dodáme, že při použití *v praxi* musíme rychlost heterogenně katalyzované reakce definovat tak, aby byla srovnatelná mezi různými experimenty. Zatímco pro plynné reakce v objemové fázi bychom použili výraz

$$v = \frac{1}{\nu_i}\frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}t},$$

kde ν_i je stechiometrický koeficient, u heterogenně katalyzovaných reakcí je třeba navíc zohlednit plochu aktivního katalyzátoru S_{k}. Rychlost pak zapisujeme jako

$$v = \frac{1}{\nu_i}\frac{1}{S_{\mathrm{k}}}\frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}t}.$$

9.3 Chemisorpce a fyzikální sorpce

Ulpění molekuly na povrch označujeme jako *adsorpci*. Tu si (ne úplně jednoznačně) rozdělíme na dvě základní kategorie:

- **Chemisorpce** – charakteristická tvorbou silných chemických vazeb mezi molekulou a povrchem,
- **Fyzikální sorpce (fyzisorpce)** – spojená se slabými van der Waalsovými interakcemi.

Tabulka 9.2: Srovnání chemisorpce a fyzikální sorpce.

	Povaha sil	**Energie (ΔH_{ads})**	**Specifičnost**	**Počet vrstev**
Chemisorpce	kovalentní/iontová vazba	100–400 kJ/mol	specifická	monovrstevná
Fyzisorpce	van der Waalsovy síly	10–50 kJ/mol	nespecifická	vícevrstevná

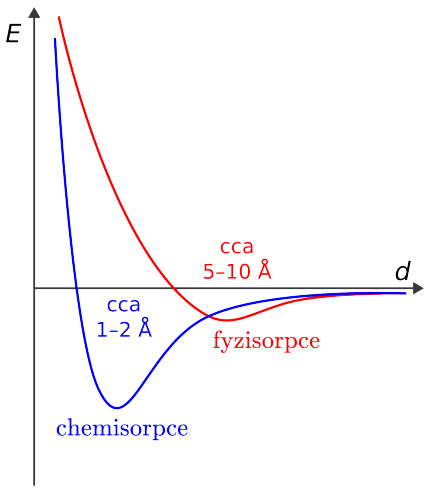
Chemisorpce je charakteristická tvorbou silných kovalentních nebo iontových vazeb. Typickým příkladem je adsorpce CO na Pt nebo $\mathrm{H_2}$ na Ni, kde $\Delta H_{\mathrm{ads}} \sim$ 200–250 kJ/mol. Vazba je vysoce specifická k určitým aktivním centrům na povrchu a obvykle se vytvoří jen jedna vrstva adsorbovaných molekul. Fyzisorpce probíhá díky slabým van der Waalsovým interakcím, např. $\mathrm{N_2}$ na aktivním uhlíku nebo Ar na $\mathrm{SiO_2}$, s $\Delta H_{\mathrm{ads}} \sim$ 20–30 kJ/mol. Adsorbát se váže nespecificky na všechny plochy a může vytvářet několik vrstev.

Dalším důležitým pojmem je *disociativní adsorpce* – proces, při němž se molekula na povrchu rozštěpí na dva (nebo více) fragmenty, které se jednotlivě vážou k povrchu. Příkladem je $\mathrm{H_2}$ na Pt:

$$\mathrm{H_2} + 2\,\mathrm{S} \longrightarrow 2\ \mathrm{H(S)},$$

kde molekula vodíku po nárazu na kovový povrch disociuje na dva atomy vodíku, jež se naváží na dvě sousední aktivní místa S. Tento mechanismus je klíčový v hydrogenačních reakcích, katalytickém štěpení vazeb H–H či C–H a v řadě dalších průmyslových procesech.

Podívejme se na chemisorpci a fyzikální sorpci z energetického hlediska. Na obrázku 9.1 je znázorněno energetické schéma přibližování atomu či molekuly k pevné fázi pro případy chemisorpce i fyzikální adsorpce. V případě chemisorpce je typická vzdálenost mezi molekulou a povrchem řádově v nižších jednotkách Å, zatímco u fyzikální adsorpce se pohybuje mezi 5–10 Å. Hloubka energetického minima je navíc u fyzikální sorpce řádově menší než u chemisorpce.

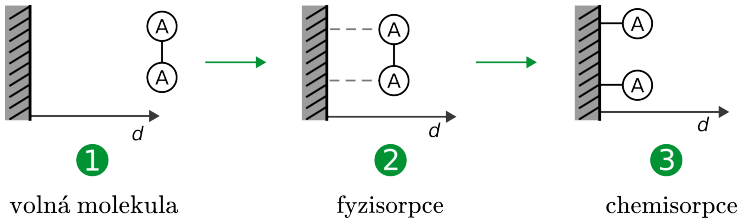


Obr. 9.1: Kvalitativní grafické porovnání fyzisorpce a chemisorpce: Křivky potenciální energie v závislosti na vzdálenosti d molekuly od povrchu.

9.3.1 Aktivovaná a neaktivovaná disociativní adsorpce

Uvažujme nyní disociativní adsorpci molekuly A_2 (obr. 9.2).

- Jestliže se k povrchu přibližuje nedisociovaná molekula A_2, probíhá fyzikální sorpce: uvolněná energie (entalpie adsorpce) ΔH_{phys} je relativně malá a molekula se při dalším přibližování k povrchu odpuzuje.
- Překročí-li však určitou enegetickou bariéru (jak uvidíme dále), může se vazba v této molekule roztrhnout a jednotlivé atomy A se pak mohou navázat na povrch, čímž dojde k chemisorpci (disociativní adsorpci). Každý atom A pak bude silnou chemickou vazbu navázán k povrchu, v důsledku čehož pak bude jednak navázán blíže k povrchu a jednak dosáhne energeticky výhodnějšího stavu v porovnání s předcházejícím bodem, tj. fyzisorpcí molekuly A_2.



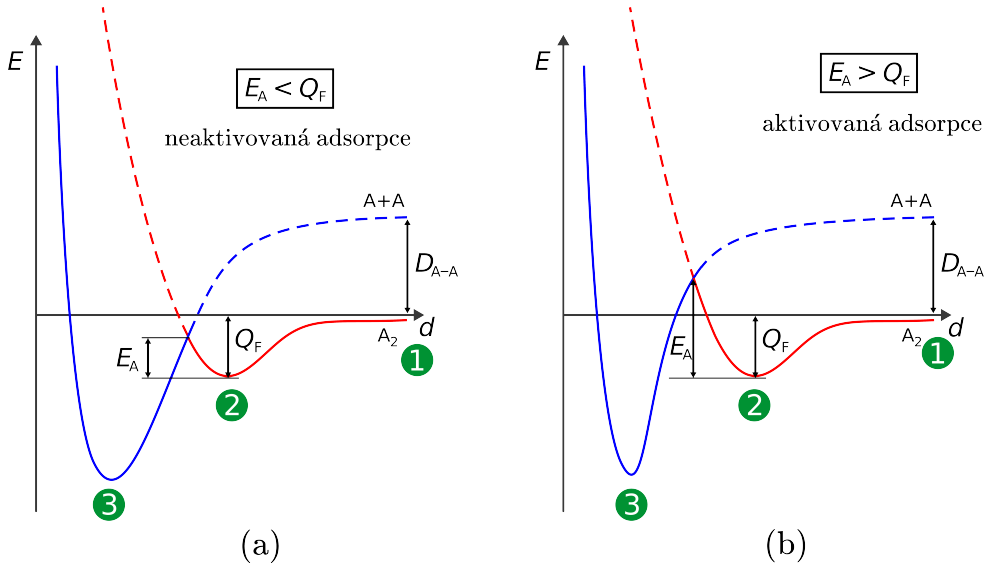
Obr. 9.2: Proces disociativní adsorpce molekuly A_2 rozložen na sekvenci fyzikální sorpce a chemisorpce (disociativní adsorpce).

Podívejme se nyní na energetiku takto popsané disociativní adsorpce (obr. 9.3). Křivka potenciální energie pro fyzisorpci molekuly A_2 bude stejná jako na obrázku 9.1 – bude zde relativně mělké minimum v relativně velké vzdálenosti od povrchu. Disociativní chemisorpci molekuly A_2 si však můžeme

představit tak, že ve velké vzdálenosti tuto molekulu nejprve disociujeme, k čemuž budeme potřebovat disociační energii D_{A-A}, a oba disociované atomy A se pak přiblíží k povrchu a vytvoří s ním velmi výhodné krátké kovalentní vazby. Na konci tedy budeme mít disociativně adsorbovanou molekulu A_2.

O rychlosti disociativní adsorpce pak rozhoduje vzájemná poloha energetických křivek chemisorpce a fyzikální sorpce (obr. 9.3). Disociace nastane v okamžiku, kdy se křivky protínají a přechod do chemisorpčního minima je energeticky výhodnější než setrvání ve fyzisorpčním stavu (tj. minimum chemisorpce je nižší než minimum fyzisorpce). A mohou v zásadě nastat dva případy:

- Pokud uvolněná energie fyzikální sorpce Q_F překoná aktivační bariéru disociace E_A (danou křížením křivek chemisorpce a fyzisorpce), hovoříme o *neaktivované adsorpci*, která probíhá rychle (obr. 9.3 (a)).
- Pokud je však uvolněná energie Q_F menší než aktivační energie E_A, jedná se o *aktivovanou adsorpci*, která probíhá podstatně pomaleji (obr. 9.3 (b)).



Obr. 9.3: (a) Neaktivovaná a (b) aktivovaná disociativní adsorpce. Body 1, 2 a 3 odpovídají stavům na obrázku 9.2.

9.4 Adsorpční izotermy

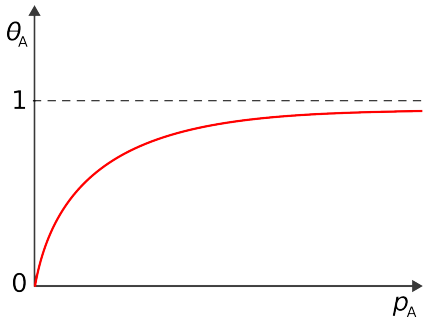
Pokusme se nyní popsat adsorbované množství látky A na povrchu v závislosti na tlaku při konstantní teplotě. Funkce, která tuto veličinu popisuje, se nazývá **izoterma**. Uvažujme rovnovážný stav, kdy se množství molekul látky A v objemové fázi a na povrchu již s časem nemění. Množství A v objemové fázi kvantifikujeme parciálním tlakem p_A (lze použít i koncentraci c_A či jinou veličinu), množství A adsorbované na povrchu charakterizujeme tzv. **stupněm pokrytí** Θ_A, který je definován jako množství adsorbovaných molekul A dělené maximálním možným množstvím adsorbovaných molekul A na povrchu. Lze jej vyjádřit jako podíl počtu aktivních míst obsazených molekulami A N_A a celkového počtu aktivních míst na povrchu N_{celk}, tj.

$$\Theta_A = \frac{N_A}{N_{celk}}.$$

Jaký je ale vztah mezi Θ_A a parciálním tlakem látky A p_A? Na tuto otázku odpovídají různé modely a z nich vyplývající různé izotermy. Tu asi nejslavnější odvodil Irving Langmuir, a to ve tvaru

$$\Theta_A = \frac{K_A\, p_A}{1 + K_A\, p_A},$$

kde $K_\mathrm{A} = k_\mathrm{a}/k_\mathrm{d}$ je rovnovážná konstanta adsorpce. Langmuirova izoterma je graficky znázorněna na obrázku 9.4. Je vidět, že s rostoucím tlakem se asymptoticky přibližujeme ke stupni pokrytí rovnému jedné, což by znamenalo plné pokrytí povrchu.



Obr. 9.4: Langmuirova izoterma – závislost stupně pokrytí na tlaku.

Odvození: Langmuirova izoterma

Uvažujme, že jsme dospěli do rovnováhy mezi látkou A v objemové fázi a látkou A adsorbovanou na povrchu, tj. rovnovážný děj adsorpce a desorpce popsaný rovnicí

$$\mathrm{A} + \mathrm{S} \underset{k_\mathrm{d}}{\overset{k_\mathrm{a}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{A(S)},$$

kde S značí volné aktivní místo na povrchu a A(S) molekulu A vázanou na povrch. Rychlost dopředné reakce, tj. navázání molekuly A na povrch (adsorpce), bude úměrná jednak množství volné látky A reprezentovanému parciálním tlakem p_A a jednak množství volného místa na povrchu, které lze vyjádřit jako $1 - \Theta_\mathrm{A}$ (protože samotný stupeň pokrytí Θ_A říká, jaká část povrchu je obsazena, říká pak jeho doplněk do jedničky, jaká část povrchu zůstává volná), což lze zapsat jako

$$v_\mathrm{ads} = k_\mathrm{a}\, p_\mathrm{A}\, (1 - \Theta_\mathrm{A}).$$

Podobně pro rychlost zpětné reakce, tj. desorpce, lze uvažovat, že bude úměrná množství obsazených míst, tj.

$$v_\mathrm{des} = k_\mathrm{d}\, \Theta_\mathrm{A}.$$

V rovnováze pak platí $v_\mathrm{ads} = v_\mathrm{des}$, tj.

$$k_\mathrm{a}\, p_\mathrm{A}\, (1 - \Theta_\mathrm{A}) = k_\mathrm{d}\, \Theta_\mathrm{A}.$$

Po vydělení k_d a zavedení rovnovážné konstanty adsorpce $K_\mathrm{A} = k_\mathrm{a}/k_\mathrm{d}$ dostaneme

$$K_\mathrm{A}\, p_\mathrm{A}\, (1 - \Theta_\mathrm{A}) = \Theta_\mathrm{A},$$

z čehož můžeme vyjádřit stupeň pokrytí

$$\boxed{\Theta_\mathrm{A} = \frac{K_\mathrm{A}\, p_\mathrm{A}}{1 + K_\mathrm{A}\, p_\mathrm{A}}},$$

což je Langmuirova izoterma.

Je třeba podotknout, že Langmuirova izoterma byla odvozena za několika zjednodušujících předpokladů:

- *Nezávislost pravděpodobnosti adsorpce na pokrytí:* pravděpodobnost, že se molekula A naváže na volné místo, je stejná bez ohledu na to, jaká frakce povrchu je již obsazená. To však neplatí např. při adsorpci souhlasně nabitých iontů na elektrodovém povrchu, kde navázaná molekula působí odpudivě na další.
- *Jednovrstevnost:* uvažujeme zde pouze monomolekulární pokrytí povrchu; vícevrstevnou adsorpci tato teorie nepokrývá, tj. hodí se pro popis chemisorpcí. Fyzikální sorpce, kde je možné vícevrstevné uspořádání, vyžaduje další rozšíření (jak naznačíme dále).
- *Adsorpce pouze látky A:* uvažovali jsme pouze adsorpci látky A – pokud jsou v objemové fázi přítomny i další látky, nesmí se adsorbovat (jev, kdy se adsorbuje více než jedna látka, nazýváme koadsorpce).
- *Chemisorpce zde není disociativní:* neboli nedochází k disociaci adsorbované látky, a ta tak zabírá vždy právě jedno místo na povrchu a nikoli více, jak by tomu bylo u disociativní adsorpce.

Experimentálně se stupeň pokrytí Θ_A neměří přímo, ale používá se měření hmotnosti (nebo objemu) adsorbovaného plynu za definovaných podmínek. Pokud si označíme hmotnost jedné monovrstvy jako $m_{1\mathrm{L}}$, pak je hmotnost adsorbovaného plynu

$$m_{\mathrm{A}} \;=\; m_{1\mathrm{L}}\,\Theta_{\mathrm{A}} \;=\; m_{1\mathrm{L}}\,\frac{K_{\mathrm{A}}\,p_{\mathrm{A}}}{1+K_{\mathrm{A}}\,p_{\mathrm{A}}}$$

Zavedením parametrů $a = m_{1\mathrm{L}}\,K_{\mathrm{A}}$ a $b = K_{\mathrm{A}}$ si můžeme tento vztah převést na formu

$$m_{\mathrm{A}} = \frac{a\,p_{\mathrm{A}}}{1+b\,p_{\mathrm{A}}},$$

kterou lze snadno využít ke zpracování experimentálně naměřených hodnot adsorbované hmotnosti látky A. Když si totiž pro různé laky p_{A} změříme příslušné hmotnosti m, můžeme kupř. pomocí linearizovaného vztahu

$$\frac{1}{m_{\mathrm{A}}} \;=\; \frac{1}{a}\,\frac{1}{p_{\mathrm{A}}} \;+\; \frac{b}{a}$$

vyhodnotit postupně parametry a (ze směrnice přímky) a b (ze znalosti a a posunutí na vertikální ose). Pomocí nich pak můžeme určit rovnovážnou konstantu jako $K_{\mathrm{A}} = b$ a popř. i hmotnost monovrstvy jako $m_{1\mathrm{L}} = a/b$.

Irving Langmuir a jeho adsorpční izotermy

Irving Langmuir (1881–1957) byl americký fyzik a chemik, který položil základy moderní povrchové chemie a za svou práci na chemisorpci získal Nobelovu cenu za chemii v roce 1932. Jeho zájem o adsorpci vycházel z potřeby vysvětlit chování plynů na kovových površích při nízkých tlacích – inspirovalo ho studium vakuových výbojů a lamp, s nimiž se potkával již za studií. Langmuirova izoterma popisuje vytvoření jedné molekulární vrstvy adsorbátu na povrchu. Tento model byl revoluční v tom, že poprvé matematicky uchopil pojem monomolekulární pokrytí a stanovil vazebnou konstantu K_{A}.

Langmuir pracoval v laboratořích společnosti General Electric, kde byl znám svou pedantickou přesností – každé měření opakoval až desetkrát, dokud nebyl spokojen. Méně známou pikantností je jeho vášeň pro létající dvojplošníky a experimentování s větrnými tunely ve vlastní garáži. Byl rovněž vášnivým sběratelem starožitných hodin, které si často nechával opravovat v noci, aby nerušil své kolegy.

Jeho práce nejenže umožnila odhadovat počet aktivních míst na povrchu katalyzátorů, ale také podnítila vývoj technik termogravimetrické analýzy a vakuové spektrometrie. Langmuirův přístup „jednoduchého“ modelu izotermy přetrvává dodnes jako základní nástroj pro popis i složitějších vícevrstvých a heterogenních systémů.

9.4.1 Langmuirova izoterma pro disociativní adsorpci a koadsorpci

Jak jsme zmínili výše, platí uvedený vztah Langmuirovy izotermy mj. za předpokladu, že chemisorpce molekuly A není disociativní a nedochází k adsorpci žádné jiné látky na povrch než látky A, tj. ke koadsorpci. Existuje však opravdu mnoho případů, neřkuli většina, kdy alespoň jeden z těchto předpokladů splněn není. Oba však můžeme relativně snadno popsat:

- *Disociativní chemisorpce:* Zde předpokládáme, že jedna molekula A_2 obsadí díky disociaci dvě aktivní místa na povrchu, tj.

$$A_2 + 2\,S \underset{k_d}{\overset{K_A}{\rightleftharpoons}} 2\ A(S).$$

  Pro takový případ má Langmuirova izoterma tvar

$$\boxed{\Theta_A = \frac{\sqrt{K_A\, p_A}}{1 + \sqrt{K_A\, p_A}}}.$$

- *Koadsorpce:* Jedná se o ještě důležitější případ, kdy se nám na povrch pevné látky mohou adsorbovat dva plyny: plyn A a plyn B. Proč je to tak důležité? Uvažme, že v případě chemických reakcí máme co do činění vždy se směsí! Minimálně máme přítomný reaktant a produkt. Mohou-li se tedy na stejná aktivní místa mohou vázat plyny A i B, můžeme to zapsat rovnicemi

$$A + S \underset{k_d^A}{\overset{k_a^A}{\rightleftharpoons}} A(S),$$

$$B + S \underset{k_d^B}{\overset{k_a^B}{\rightleftharpoons}} B(S),$$

  pro což lze odvodit vztahy pro jednotlivé stupně pokrytí látek A a B

$$\boxed{\Theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}, \quad \Theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B}}.$$

Odvození: Langmuirova izoterma pro disociativní adsorpci

Uvažujeme disociativní adsorpci molekuly A_2. Ta vždy probíhá na dvou aktivních místech:

$$A_2 + 2\,S \underset{k_d}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} 2\ A(S).$$

Podobně jako při odvození Langmuirovy izotermy výše zapíšeme rychlosti adsorpce a desorpce jako

$$v_{ads} = k_a\, p_A\, (1 - \Theta_A)^2,$$
$$v_{des} = k_d\, \Theta_A^2,$$

kde však pro adsorpci potřebujeme dvě volná adsorpční místa, neb musí dojít k adsorpci dvou atomů/fragmentů A, proto tam je druhá mocnina. Podobně pak pro desorpci – ta nastane, když se „odlepí“ zároveň dva atomy/fragmenty A (vše koneckonců vychází z chemické rovnice popsaného děje).
V rovnováze platí $v_{ads} = v_{des}$, takže

$$k_a\, p_A\, (1 - \Theta_A)^2 \ = \ k_d\, \Theta_A^2,$$

kde si můžeme zavést rovnovážnou konstantu $K_\mathrm{A} = k_\mathrm{a}/k_\mathrm{d}$

$$K_\mathrm{A}\, p_\mathrm{A}\, (1-\Theta_\mathrm{A})^2 = \Theta_\mathrm{A}^2$$

a výraz odmocnit

$$\sqrt{K_\mathrm{A}\, p_\mathrm{A}}\, (1-\Theta_\mathrm{A}) = \Theta_\mathrm{A},$$

z čehož již lze vyjádřit Θ_A jako

$$\boxed{\Theta_\mathrm{A} = \frac{\sqrt{K_\mathrm{A}\, p_\mathrm{A}}}{1+\sqrt{K_\mathrm{A}\, p_\mathrm{A}}}}.$$

Odvození: Langmuirova izoterma pro koadsorpci

Nechť se tedy na stejná aktivní místa mohou vázat plyny A i B:

$$\mathrm{A} + \mathrm{S} \underset{k_\mathrm{d}^\mathrm{A}}{\overset{k_\mathrm{a}^\mathrm{A}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{A(S)}, \qquad \mathrm{B} + \mathrm{S} \underset{k_\mathrm{d}^\mathrm{B}}{\overset{k_\mathrm{a}^\mathrm{B}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B(S)}.$$

Označme Θ_A a Θ_B stupně pokrytí povrchu látkami A a B. Volné místo tak bude $1-\Theta_\mathrm{A}-\Theta_\mathrm{B}$. Rovnost rychlosti adsorpce a desorpce (v rovnováze) pro první reakci nám poskytne rovnici

$$k_\mathrm{a}^\mathrm{A} p_\mathrm{A}(1-\Theta_\mathrm{A}-\Theta_\mathrm{B}) = k_\mathrm{d}^\mathrm{A}\Theta_\mathrm{A}$$

a podobně druhá reakce nás obohatí o vztah

$$k_\mathrm{a}^\mathrm{B} p_\mathrm{B}(1-\Theta_\mathrm{A}-\Theta_\mathrm{B}) = k_\mathrm{d}^\mathrm{B}\Theta_\mathrm{B}.$$

Zavedením rovnovážných konstant $K_\mathrm{A} = k_\mathrm{a}^\mathrm{A}/k_\mathrm{d}^\mathrm{A}$ a $K_\mathrm{B} = k_\mathrm{a}^\mathrm{B}/k_\mathrm{d}^\mathrm{B}$ si tyto rovnice přepíšeme

$$\begin{aligned} K_\mathrm{A} p_\mathrm{A}(1-\Theta_\mathrm{A}-\Theta_\mathrm{B}) &= \Theta_\mathrm{A}, \\ K_\mathrm{B} p_\mathrm{B}(1-\Theta_\mathrm{A}-\Theta_\mathrm{B}) &= \Theta_\mathrm{B}. \end{aligned}$$

Tuto soustavu lze řešit všelijak. Třeba tak, že si z první rovnice vyjádříme Θ_B (neb je tam jen jednou a dělá se to dobře)

$$\Theta_\mathrm{B} = 1 - \Theta_\mathrm{A} - \frac{\Theta_\mathrm{A}}{K_\mathrm{A} p_\mathrm{A}}$$

a dosadíme do druhé rovnice. Ta se nám zjednoduší na

$$\frac{K_\mathrm{B} p_\mathrm{B}}{K_\mathrm{A} p_\mathrm{A}}\Theta_\mathrm{A} = 1 - \Theta_\mathrm{A} - \frac{\Theta_\mathrm{A}}{K_\mathrm{A} p_\mathrm{A}}$$

a když z ní vyjádříme Θ_A, získáme výsledný vztah

$$\boxed{\Theta_\mathrm{A} = \frac{K_\mathrm{A} p_\mathrm{A}}{1 + K_\mathrm{A} p_\mathrm{A} + K_\mathrm{B} p_\mathrm{B}}}.$$

Když podobně vyjádříme stupeň pokrytí látkou B, získáme

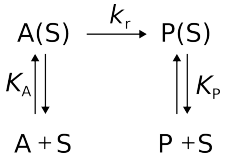
$$\boxed{\Theta_\mathrm{B} = \frac{K_\mathrm{B} p_\mathrm{B}}{1 + K_\mathrm{A} p_\mathrm{A} + K_\mathrm{B} p_\mathrm{B}}}.$$

9.5 Kinetická analýza

Vybaveni znalostí Langmuirovy izotermy se nyní můžeme pustit do rozboru rychlosti heterogenně katalyzovaných reakcí. Podíváme se na případy monomolekulárních a bimolekulárních reakcí.

9.5.1 Monomolekulární katalyzovaný rozklad

Nejjednodušší případ katalyzovaného monomolekulárního rozkladu můžeme zapsat jako



kde S značí aktivní místo na povrchu a rovnovážné konstanty K_A a K_P jsou pro rovnovážné děje ulpění dané látky na povrchu, tj. ve směru adsorpce, samotná reakce na povrchu pak probíhá s rychlostní konstantou k_r. Příkladem takového děje může být rozklad amoniaku na wolframu, který probíhá podle rovnice

$$2\,NH_3(g) \xrightarrow{W} N_2(g) + 3\,H_2(g).$$

Na povrch se v tomto případě mohou adsorbovat jak molekuly reaktantu A, tak molekuly produktu P. Jedná se tedy o koadsorpci, a pro rychlost takové reakce tedy platí

$$v = k_r\,\Theta_A = k_r\,\frac{K_A\,p_A}{1 + K_A\,p_A + K_P\,p_P}.$$

Můžeme rozlišit tři limity:

1. *Reaktant i produkt jsou slabě vázány:* V takovém případě platí, že obě rovnovážné konstanty adsoprce jsou velmi malé, tj. můžeme psát

   $$K_A p_A + K_P p_P \ll 1.$$

   Jmenovatel se tak zjednoduší na prostou jedničku a vztah pro rychlost bude

   $$v \approx k_r\,K_A\,p_A.$$

   Toto pak znamená, že se taková reakce chová jako první řádu vůči reaktantu A.

2. *Reaktant je silně vázán, produkt slabě:* Nyní platí, že rovnovážná konstanta adsorpce reaktantu A bude významně větší než produktu, což lze zapsat jako

   $$K_A p_A \gg 1 + K_P p_P$$

   Ve výrazu pro rychlost nám tedy zbyde

   $$v \approx k_r\,\frac{K_A\,p_A}{K_A\,p_A} = k_r,$$

   tj. nultý řád. To je dáno tím, že když se reaktant tak dobře váže, naváže se na všechna dostupná místa. Jenomže samotná reakce však probíhá mnohem pomaleji než adsorpce reaktantu, a tak budou všechna místa obsazená reaktantem a sem tam se některý přemění na produkt, který se rychle desorbuje a na jeho místo nasedne nová molekula reaktantu. Rychlost tak vůbec nebude dána množstvím reaktantu v objemové fázi, nýbrž bude nultého řádu.

3. *Produkt je silněji vázán než reaktant:* Zde naopak můžeme psát

$$K_\mathrm{P} p_\mathrm{P} \gg 1 + K_\mathrm{A} p_\mathrm{A},$$

což pro výraz pro rychlost znamená

$$v \approx k_\mathrm{r} \frac{K_\mathrm{A}\, p_\mathrm{A}}{K_\mathrm{P}\, p_\mathrm{P}},$$

tj. taková reakce je prvního řádu vůči reaktantu A, ale zároveň „mínus prvního“ řádu vůči produktu P. Setkáváme se zde tedy s případem inhibice produktem. Je to proto, že produkt se velmi dobře váže, a to tak dobře, že zabraňuje navázání reaktantu, který se tak nemůže přeměňovat.

Příklady z praxe a analýza mechanismu

- **Rozklad amoniaku na platině:** Pro reakci

$$2\,\mathrm{NH_3(g)} \xrightarrow{\mathrm{Pt}} \mathrm{N_2(g)} + 3\,\mathrm{H_2(g)},$$

byla experimentálně naměřena rychlostní rovnice

$$v = k_\mathrm{exp} \frac{p_{\mathrm{NH_3}}}{p_{\mathrm{H_2}}},$$

z čehož vyplývá, že vodík se na Pt váže silněji než amoniak.

- **Rozklad oxidu dusného ($\mathbf{N_2O}$):** Reakce

$$2\,\mathrm{N_2O\,(g)} \xrightarrow{\mathrm{Ag}} 2\,\mathrm{N_2(g)} + \mathrm{O_2(g)},$$

probíhá například na stříbrném (Ag) katalyzátoru. Experimentálně byla naměřena závislost

$$v = k_\mathrm{exp} \frac{p_{\mathrm{N_2O}}}{1 + a\, p_{\mathrm{N_2O}} + b\, p_{\mathrm{O_2}}},$$

což naznačuje, že $\mathrm{N_2O}$ i $\mathrm{O_2}$ se vážou silněji než $\mathrm{N_2}$, avšak nikoli extrémně intenzivně.

9.5.2 Bimolekulární heterogenní reakce

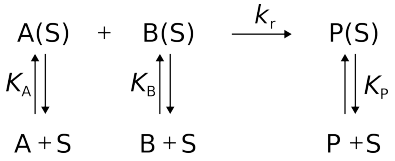
Pro bimolekulární reakce rozlišujeme dva základní mechanismy:

- **Langmuirův–Hinshelwoodův (LH):** oba reaktanty se adsorbují na povrch a reagují mezi sebou.

- **Eleyův–Ridealův (ER):** jeden reaktant je adsorbován, druhý reaguje přímo z objemové fáze.

Langmuirův–Hinshelwoodův mechanismus

LH mechanismus lze nakreslit jako



kde A a B jsou reaktanty vážící se na povrch rovnovážně s rovnovážnými konstantami K_A a K_B, podobně se váže produkt P s rovnovážnou konstantou K_P a samotná reakce probíhá s rychlostní konstantou k_r. Pokud je krok tvorby produktu elementární, platí pro rychlost takového děje

$$v = k_\mathrm{r}\,\Theta_\mathrm{A}\,\Theta_\mathrm{B},$$

kde

$$\Theta_\mathrm{A} = \frac{K_\mathrm{A}\,p_\mathrm{A}}{1 + K_\mathrm{A}\,p_\mathrm{A} + K_\mathrm{B}\,p_\mathrm{B} + K_\mathrm{P}\,p_\mathrm{P}}, \quad \Theta_\mathrm{B} = \frac{K_\mathrm{B}\,p_\mathrm{B}}{1 + K_\mathrm{A}\,p_\mathrm{A} + K_\mathrm{B}\,p_\mathrm{B} + K_\mathrm{P}\,p_\mathrm{P}}.$$

Tudíž výsledný vztah pro rychlost je

$$v = k_\mathrm{r}\,\frac{K_\mathrm{A}\,K_\mathrm{B}\,p_\mathrm{A}\,p_\mathrm{B}}{\left(1 + K_\mathrm{A}\,p_\mathrm{A} + K_\mathrm{B}\,p_\mathrm{B} + K_\mathrm{P}\,p_\mathrm{P}\right)^2}.$$

Analyzujme si tento vztah pro různé možnosti podobně jako výše:

1. *Slabá adsorpce všech látek:* Všechny látky se na povrch váží slabě, tj. příslušné rovnovážné konstanty jsou velmi nízké, což můžeme zapsat jako

   $$K_\mathrm{A}p_\mathrm{A} + K_\mathrm{B}p_\mathrm{B} + K_\mathrm{P}p_\mathrm{P} \ll 1$$

   a rychlost nabyde tvaru

   $$v \approx k_\mathrm{r}\,K_\mathrm{A}\,K_\mathrm{B}\,p_\mathrm{A}\,p_\mathrm{B},$$

   a reakce je tak prvního řádu vůči oběma reaktantům (celkově řádu druhého).

2. *Silně vázaný produkt:* Zde platí

   $$K_\mathrm{P}\,p_\mathrm{P} \gg 1 + K_\mathrm{A}\,p_\mathrm{A} + K_\mathrm{B}\,p_\mathrm{B},$$

   z čehož pro rychlost reakce plyne

   $$v \approx k_\mathrm{r}\,\frac{K_\mathrm{A}\,K_\mathrm{B}\,p_\mathrm{A}\,p_\mathrm{B}}{(K_\mathrm{P}\,p_\mathrm{P})^2}.$$

   Zde se tedy opět setkáváme s fenoménem inhibice produktem.

3. *Silně vázaný je jeden z reaktantů*: Uvažujme, že reaktant A je silně vázán v porovnání s ostatními látkami, tj.

   $$K_\mathrm{A}\,p_\mathrm{A} \gg 1 + K_\mathrm{B}\,p_\mathrm{B} + K_\mathrm{P}\,p_\mathrm{P}.$$

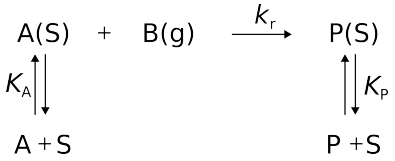
   Potom pro rychlost reakce platí velmi zajímavý vztah

   $$v \approx k_\mathrm{r}\,\frac{K_\mathrm{B}\,p_\mathrm{B}}{K_\mathrm{A}\,p_\mathrm{A}}.$$

   Reakce je v tomto případě „mínus prvního“ řádu vůči reaktantu A! Setkáváme se zde s **inhibicí substrátem**! Proč tomu tak je? Reaktant A se totiž váže tak dobře, že zabraňuje i druhému reaktantu B, aby se navázal. Tento je však pro reakci nutný, bez něj adsorbovaného na povrchu reakce neproběhne.

Eleyův–Ridealův mechanismus

ER mechanismus se od LH liší tím, že druhý reaktant (zde B) se pro reakci nepotřebuje na povrch adsorbovat a reaguje z objemové fáze. Adsorbuje se tedy jen reaktant A a vzniká adsorbovaný produkt P



Rychlost reakce tak bude mít tvar

$$v = k_\mathrm{r}\,\Theta_\mathrm{A}\,p_\mathrm{B} = k_\mathrm{r}\,\frac{K_\mathrm{A}\,p_\mathrm{A}\,p_\mathrm{B}}{1 + K_\mathrm{A}\,p_\mathrm{A} + K_\mathrm{P}\,p_\mathrm{P}}.$$

Opět se podívejme na zajímavé limitní případy:

- *Slabá adsorpce A i P:* Platí tedy

  $$K_\mathrm{A} p_\mathrm{A} + K_\mathrm{P} p_\mathrm{P} \ll 1,$$

  a rychlost reakce je tak

  $$v \approx k_\mathrm{r}\,K_\mathrm{A}\,p_\mathrm{A}\,p_\mathrm{B},$$

  tedy prvního řádu jak vzhledem k A, tak vzhledem k B, a celkově tedy druhého řádu.

- *Silná adsorpce A:* Pro tento případ platí

  $$K_\mathrm{A}\,p_\mathrm{A} \gg 1 + K_\mathrm{P}\,p_\mathrm{P},$$

  což se projeví ve vztahu pro rychlost reakce jako

  $$v \approx k_\mathrm{r}\,\frac{K_\mathrm{A}\,p_\mathrm{A}\,p_\mathrm{B}}{K_\mathrm{A}\,p_\mathrm{A}} = k_\mathrm{r}\,p_\mathrm{B}.$$

  Reakce je tak nultého řádu vzhledem k reaktantu A a prvního řádu vzhledem k reaktantu B. To je proto, že když se tedy reaktant A tak dobře váže, bude ho na povrchu vždy dostatek a už jen pak stačí, aby byla dostupná nějaká molekula B.

- *Silná adsorpce produktu P:* Váže-li se produkt silně, a to silněji než reaktant A, můžeme psát

  $$K_\mathrm{P}\,p_\mathrm{P} \gg 1 + K_\mathrm{A}\,p_\mathrm{A},$$

  a tedy

  $$v \approx k_\mathrm{r}\,\frac{K_\mathrm{A}\,p_\mathrm{A} p_\mathrm{B}}{K_\mathrm{P}\,p_\mathrm{P}}.$$

  Zde tedy opět nastává inhibice produktem.

Příklady z praxe a analýza mechanismu

- **Hydrogenace ethylenu na mědi**

$$\mathrm{C_2H_4(g) + H_2(g) \xrightarrow{Cu} C_2H_6(g)},$$

experimentální rychlostní rovnice:

$$v = k_{\mathrm{exp}} \frac{p_{H_2}\, p_{C_2H_4}}{\left(1 + a\, p_{C_2H_4}\right)^2}.$$

Z toho plyne, že H_2 se na Cu váže slabě, C_2H_4 středně silně, a reakce probíhá LH mechanismem (druhá mocnina ve jmenovateli).

- **Izotopová výměna v Haberově–Boschově cyklu**

$$\mathrm{NH_3(g) + D_2(g) \xrightarrow{Fe} NH_2D\,(g) + HD\,(g)},$$

experimentálně naměřeno:

$$v = k_{\mathrm{exp}} \frac{p_{D_2}^{1/2}\, p_{NH_3}}{\left(1 + p_{NH_3}\right)^2}.$$

Z toho vyplývá:

  – D_2 se adsorbuje disociativně (odmocnina v čitateli).

  – Reakce probíhá LH mechanismem (druhá mocnina ve jmenovateli).

  – Amoniak je na Fe silněji vázán než vodík (ve jmenovateli pouze p_{NH_3}).

9.6 Případové studie

9.6.1 Oxidace oxidu uhelnatého na paladiu

Oxidace CO podle rovnice

$$\mathrm{2\,CO\,(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g)}$$

je za pokojové teploty prakticky nepozorovatelná. V katalytickém konvertoru automobilu (Pd–Rh–Pt na keramickém nosiči) však probíhá již při 300–500 °C s vysokou účinností. K optimální rychlosti je třeba:

- dostatečná teplota (≥300 °C) k aktivaci silné vazby O=O,
- vhodné rozložení poměrů p_{CO}:$p_{\mathrm{O_2}}$ (obvykle přebytek O_2),
- čistý povrch Pd (bez silně adsorbovaných nečistot).

Reakce začíná disociativní adsorpcí kyslíku:

$$\mathrm{O_2(g) \overset{K_{O_2}}{\rightleftharpoons} 2\ O(S)}.$$

Poté lze uvažovat dvě možné cesty vedoucí k CO_2, a pomocí LH mechanismu, kdy se na katalyzátor váže i CO, nebo ER mechanismus, kdy by CO reagovalo nenavázáno z objemové fáze.

Langmuirův–Hinshelwoodův mechanismus Zde by tedy došlo i k navázání CO na povrch. Mechanismus by pak vypadal jako

$$\begin{aligned}
\mathrm{O_2(g)} &\overset{K_{\mathrm{O_2}}}{\rightleftharpoons} 2\ \mathrm{O(S)},\\
\mathrm{CO\,(g)} &\overset{K_{\mathrm{CO}}}{\rightleftharpoons} \mathrm{CO(S)},\\
\mathrm{O(S) + CO(S)} &\overset{k_{\mathrm{r}}}{\longrightarrow} \mathrm{CO_2(S)},\\
\mathrm{CO_2(S)} &\overset{K_{\mathrm{CO_2}}}{\rightleftharpoons} \mathrm{CO_2(g)}.
\end{aligned}$$

Eleyův–Ridealův mechanismus Na rozdíl od LH mechanismu, zde nedochází k adsorpci CO, který tak reaguje přímo z plynné fáze

$$\begin{aligned}
\mathrm{O_2(g)} &\overset{K_{\mathrm{O_2}}}{\rightleftharpoons} 2\ \mathrm{O(S)},\\
\mathrm{CO\,(g) + O(S)} &\overset{k_{\mathrm{r}}}{\longrightarrow} \mathrm{CO_2(S)},\\
\mathrm{CO_2(S)} &\overset{K_{\mathrm{CO_2}}}{\rightleftharpoons} \mathrm{CO_2(g)}.
\end{aligned}$$

Který z těchto mechanismů je pravděpodobnější, lze určit z experimentů. Je kupř. známo, že CO se na povrch Pd váže velmi dobře, což nasvědčuje LH mechanismu.

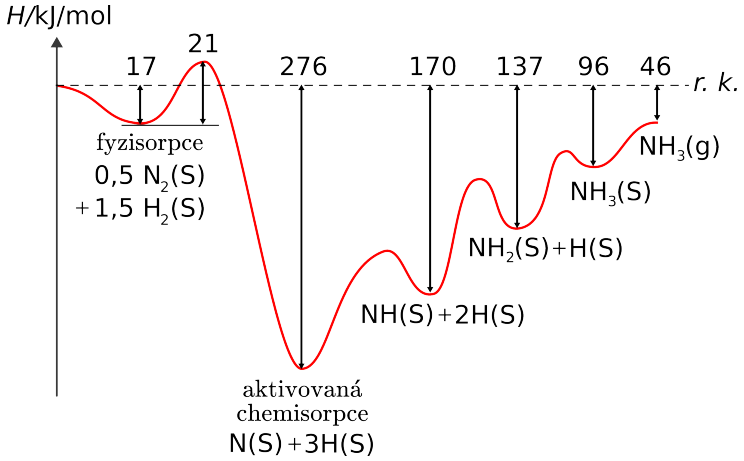
9.6.2 Mechanismus Haberovy–Boschovy syntézy

Nejdůležitější proces pro výrobu amoniaku probíhá na železném katalyzátoru při 400–500 °C a tlacích 100–200 barů. Schéma hlavních kroků je

$$\begin{aligned}
\mathrm{N_2(g)} &\overset{K_{\mathrm{N2}}}{\rightleftharpoons} \mathrm{N_2(S)} \quad \text{(fyzisorpce)}\\
\mathrm{H_2(g)} &\overset{K_{\mathrm{H2}}}{\rightleftharpoons} \mathrm{H_2(S)} \quad \text{(fyzisorpce)}\\
\mathrm{N_2(S)} &\longrightarrow 2\ \mathrm{N(S)} \quad \text{(aktivovaná disociativní adsorpce)}\\
\mathrm{H_2(S)} &\longrightarrow 2\ \mathrm{H(S)} \quad \text{(aktivovaná disociativní adsorpce)}\\
\mathrm{N(S) + H(S)} &\longrightarrow \mathrm{NH(S)}\\
\mathrm{NH(S) + H(S)} &\longrightarrow \mathrm{NH_2(S)}\\
\mathrm{NH_2(S) + H(S)} &\longrightarrow \mathrm{NH_3(S)}\\
\mathrm{NH_3(S)} &\overset{K_{\mathrm{NH3}}}{\rightleftharpoons} \mathrm{NH_3(g)} \quad \text{(desorpce)}
\end{aligned}$$

Energetika tohoto procesu je na obrázku 9.5. Základem je disociativní adsorpce jak vodíku, tak dusíku. Jak je vidět z diagaramu, jedná se o aktivovanou adsorpci, neb bariéra spojená s přechodem od fyzisorbovaných molekul k disociativně adsorbovaných (21 kJ/mol) je vyšší než energie spojená s fyzisorpcí samotnou (17 kJ/mol). Dojde-li však jednou k chemisorpci, uvolní se veliké množství energie (276 kJ/mol). Postupnými kroky pak dojde ke vzniku amoniaku na katalyzátoru. Každý z těchto kroků je energeticky nevýhodný a výsledný amoniak leží cca 230 kJ/mol nad chemisorbovanými atomy N a H. To je obrovské množství energie! Proto je nutná tak vysoká teplota – čím vyšší teplota bude, tím častěji – a tím rychleji – dojde k jednotlivým energeticky nevýhodným krokům. Výsledný produkt

– amoniak – pak ale leží pouhých 46 kJ/mol pod výchozí směsí. Reakce je tedy exotermní. Z toho ale vyplývá, že by jí měla svědčit spíše nižší teplota, ne? To ano, ale z termodynamického pohledu – *kinetice* celého děje svědčí naopak teplota vyšší (jak jsme zmínili výše). Proto je potřeba najít teplotní optimum, při kterém reakce poběží pro nás nejvýhodněji, a tím se právě ukazuje rozmezí teplot 400–500 °C při tlaku 100–200 barů.



Obr. 9.5: Diagram entalpie H Haberovy–Boschovy syntézy.

Historie Haberovy–Boschovy syntézy

Fritz Haber (1868–1934) v roce 1909 poprvé syntetizoval NH_3 z N_2 a H_2 v laboratorních podmínkách (400 °C, 200 bar). Carl Bosch (1874–1940) pak upravil proces na průmyslovou škálu ve společnosti BASF (1913), zdokonalil vysokotlaké autoklávy a železný katalyzátor. Haberův proces zajišťuje aditivní dusík pro hnojiva, díky čemuž lze dnes vyprodukovat potravu pro odhadovaných 40–50 % světové populace. Haber sám se zapojil do vývoje chemických bojových látek během první světové války, což později výrazně poškodilo jeho reputaci a mělo etické důsledky. Haberův–Boschův proces je považován za jeden z nejzásadnějších průmyslových objevů 20. století, i když přispívá k velkým emisím CO_2 a energetické náročnosti.

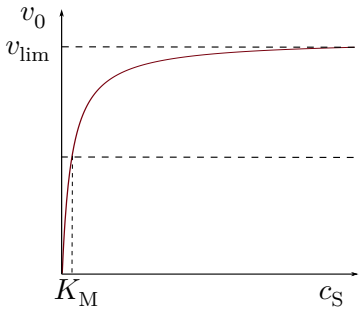
10 Enzymová katalýza

Většina reakcí probíhajících v živých organismech je katalyzována enzymy. Tyto molekuly mají velmi rozmanitou strukturu (typicky proteinovou, setkáváme se ale i s důležitými molekulami RNA s enzymovou aktivitou). Oproti běžným katalyzátorům se enzymy liší mimořádně vysokou katalytickou účinností (např. katalasa je enzym schopný přeměnit řádově až 10^7 molekul peroxidu vodíku za 1 sekundu) a především možností citlivé regulace jejich aktivity.

10.1 Rovnice Michaelise a Mentenové

Snaha popsat kinetiku reakcí katalyzovaných enzymy sahá na počátek 20. století.[1] První úspěchy v této oblasti jsou spojovány se jmény Leonora Michaelise a Maud Mentenové, kteří si uvědomili, že je nutné se zaměřit pouze na *počáteční rychlost* v_0 přeměny substrátu S enzymem E, tj. sledovat enzymovou reakci jen do 5–10% stupně přeměny (neboť při větších stupních přeměny je nutné obecně uvažovat zpětnou reakci, inhibici vznikajícím produktem, degradaci enzymu aj.). Tato měření zopakovali při různých koncentracích substrátu c_S a ukázali, že získaná data lze popsat rychlostní rovnicí s parametry označovanými jako *limitní rychlost* (v_{lim}) a *Michaelisova konstanta* (K_M). Průběh této závislosti je znázorněn na Obr. 10.1.

$$\boxed{v_0 = \frac{v_{lim} c_S}{K_M + c_S} = \frac{k_{cat} c_{E0} c_S}{K_M + c_S}} \tag{10.1}$$



Obr. 10.1: Závislost počáteční rychlosti na koncentraci substrátu popsaná rovnicí Michaelise a Mentenové. Michaelisova konstanta K_M odpovídá takové koncentraci substrátu, při níž je počáteční rychlost rovna polovině rychlosti limitní v_{lim}.

Michaelis a Mentenová tak byli schopni vysvětlit tři základní experimentální pozorování:

- počáteční rychlost enzymové reakce je přímo úměrná celkové koncentraci enzymu c_{E0}
- při vysoké koncentraci substrátu počáteční rychlost nezávisí na koncentraci substrátu c_S (a je rovná v_{lim})
- při nízké koncentraci substrátu je počáteční rychlost přímo úměrná koncentraci substrátu c_S

[1] Tedy mnohem dříve, než byla popsána struktura proteinů – mimoto konsenzus, že enzymy mají obvykle proteinovou povahu, byl obecně přijat až ve 30. letech 20. století.

Rovnice Michaelise a Mentenové (10.1) pro spotřebu substrátu odpovídá následujícímu kinetickému schématu (jak ukazujeme v boxu níže)

$$\mathrm{E} + \mathrm{S} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{ES} \xrightarrow{k_2} \mathrm{E} + \mathrm{P}$$

V tomto schématu se substrát S váže na enzym E za vzniku komplexu ES, jehož rozpadem vzniká produkt P a současně se regeneruje enzym E. Počáteční rychlost spotřeby substrátu je pak dána rovnicí (10.1), přičemž pro vysoké koncentrace substrátu je počáteční rychlost dána vztahem

$$v = v_{\mathrm{lim}} = k_2 c_{\mathrm{E0}}$$

Parametr v_{lim} tedy vyjadřuje rychlost přeměny substrátu v případě, že jím je enzym plně saturován. Vidíme, že tato rychlost je přímo úměrná celkové koncentraci enzymu c_{E0} a konstantou úměrnosti je rychlostní konstanta k_2, často označovaná symbolem k_{cat} (tzv. katalytická konstanta, nebo také číslo přeměny, *turnover number*). Parametr K_{M} má rozměr koncentrace a snadno se přesvědčíme, že odpovídá takové koncentraci substrátu c_{S}, při níž je počáteční rychlost rovna polovině rychlosti limitní

$$v_0 = \frac{v_{\mathrm{lim}} K_{\mathrm{M}}}{K_{\mathrm{M}} + K_{\mathrm{M}}} = \frac{1}{2} v_{\mathrm{lim}}$$

Odvození rovnice Michaelise a Mentenové

Ve schématu enzymově katalyzované jednosubstrátové reakce

$$\mathrm{E} + \mathrm{S} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{ES} \xrightarrow{k_2} \mathrm{E} + \mathrm{P}$$

identifikujeme komplex ES jako reaktivní meziprodukt, na jehož koncentraci můžeme uplatnit aproximaci stacionárního stavu

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{ES}}}{\mathrm{d}t} = k_1 c_{\mathrm{E}} c_{\mathrm{S}} - k_{-1} c_{\mathrm{ES}} - k_2 c_{\mathrm{ES}} \approx 0$$

Pro koncentraci komplexu ES tak získáváme vztah

$$c_{\mathrm{ES}} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} c_{\mathrm{E}} c_{\mathrm{S}} = \frac{c_{\mathrm{E}} c_{\mathrm{S}}}{K_{\mathrm{M}}}$$

kde jsme zavedli Michaelisovu konstantu K_{M} vztahem

$$K_{\mathrm{M}} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \tag{10.2}$$

V našem schématu vystupují jednotlivé formy enzymu (E, ES), jejichž koncentrace však typicky neznáme. Známe pouze celkovou koncentraci enzymu c_{E0}, pro kterou platí

$$c_{\mathrm{E0}} = c_{\mathrm{ES}} + c_{\mathrm{E}}$$

Spojením vztahu

$$c_{\mathrm{E}} = c_{\mathrm{ES}} \frac{K_{\mathrm{M}}}{c_{\mathrm{S}}}$$

a bilanční rovnice

$$c_{\mathrm{E0}} = c_{\mathrm{ES}} + c_{\mathrm{E}} = c_{\mathrm{ES}} + c_{\mathrm{ES}} \frac{K_{\mathrm{M}}}{c_{\mathrm{S}}} = c_{\mathrm{ES}} \left(1 + \frac{K_{\mathrm{M}}}{c_{\mathrm{S}}} \right)$$

získáme pro koncentraci komplexu ES vztah

$$c_{\mathrm{ES}} = \frac{c_{\mathrm{E0}}}{1 + \frac{K_{\mathrm{M}}}{c_{\mathrm{S}}}} = \frac{c_{\mathrm{E0}} c_{\mathrm{S}}}{K_{\mathrm{M}} + c_{\mathrm{S}}}$$

Pro reakční rychlost v našem schématu tak získáváme

$$v_0 = \frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{P}}}{\mathrm{d}t} = k_2 c_{\mathrm{ES}} = \frac{k_2 c_{\mathrm{E0}} c_{\mathrm{S}}}{K_{\mathrm{M}} + c_{\mathrm{S}}}$$

V limitě vysokých koncentrací substrátu přitom platí

$$\lim_{c_{\mathrm{S}} \to \infty} v_0 = k_2 c_{\mathrm{E0}} \equiv v_{\mathrm{lim}}$$

Výslednou rovnici tak můžeme zapsat ve tvarech

$$v_0 = \frac{k_2 c_{\mathrm{E0}} c_{\mathrm{S}}}{K_{\mathrm{M}} + c_{\mathrm{S}}} = \frac{v_{\mathrm{lim}} c_{\mathrm{S}}}{K_{\mathrm{M}} + c_{\mathrm{S}}}$$

Poznámka: Michaelis a Mentenová rovnici odvodili s využitím předpokladu rychle se ustavující rovnováhy $\mathrm{E} + \mathrm{S} \rightleftharpoons \mathrm{ES}$, předpokládali tedy navíc, že $k_{-1} \gg k_2$. Naše odvození (pocházející až od B. Briggse a J. B. S. Haldanea z roku 1925) je tedy obecnější. O popis enzymově katalyzovaných reakcí se pokoušel také V. Henri už v roce 1902, neměl však k dispozici dostatek kvalitních experimentálních dat. Rovnice (10.1) je připisována Michaelisovi a Mentenové právě díky experimentům z roku 1913, které byly průlomové jednak díky konceptu počáteční rychlosti (viz výše) a také tím, že při nich udržovali konstantní pH pomocí pufrů (pH zavedl až roku 1909 S. P. L. Sørensen).

Základními kinetickými parametry enzymové reakce jsou tedy parametry $k_{\mathrm{cat}}, K_{\mathrm{M}}$ (parametr k_{cat} je oproti v_{lim} praktičtější v tom, že nezávisí na koncentraci enzymu). Tyto parametry získáme měřením počáteční rychlosti v_0 při různých koncentracích substrátu c_{S} a fitováním získané závislosti $v_0(c_{\mathrm{S}})$. K fitování dnes můžeme bez obtíží využít nelineární regresi, k počátečním odhadům se nicméně stále hodí využití linearizovaných výnosů. Příkladem je Lineweaverův–Burkův výnos

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_{\mathrm{M}}}{v_{\mathrm{lim}}} \frac{1}{c_{\mathrm{S}}} + \frac{1}{v_{\mathrm{lim}}}$$

Parametry tohoto výnosu (směrnice, průsečík se svislou osou) jsou však typicky zatíženy velkými chybami, neboť data naměřená při nízkých koncentracích substrátu (c_{S}) jsou obvykle nejméně přesná. Z těchto důvodů je vhodnější využití např. Hanesova–Woolfova výnosu

$$\frac{c_{\mathrm{S}}}{v_0} = \frac{K_{\mathrm{M}}}{v_{\mathrm{lim}}} + \frac{1}{v_{\mathrm{lim}}} c_{\mathrm{S}}$$

V kinetickém schématu enzymově katalyzované reakce jsme předpokládali, že se reakce účastní pouze jediný substrát (S). S takovými reakcemi se sice setkáváme (např. enzym fosfoglycerátmutasa katalyzuje isomeraci 3-fosfoglycerátu na 2-fosfoglycerát), ale mnohem častější je případ, kdy spolu reagují substráty dva

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

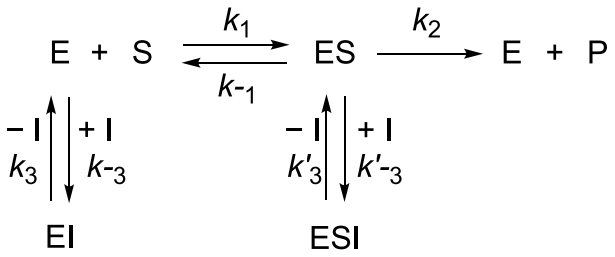
Kinetická schémata lze sice zobecnit i pro tyto případy, často se ale setkáváme s využitím izolační metody (sekce 4.3.1), pomocí níž lze stanovit parametry $k_{\mathrm{cat}}, K_{\mathrm{M}}$ pro oba substráty zvlášť. Např. pro reakci katalyzovanou enzymem hexokinasou

$$\text{glukosa} + \text{ATP} \longrightarrow \text{glukosa-6-fosfát} + \text{ADP}$$

stanovíme kinetické parametry pro glukosu tak, že změříme počáteční rychlost reakce při různých koncentracích glukosy a nadbytku ATP. V další sérii experimentů pak stanovíme parametry pro ATP měřením rychlosti při různých koncentrací ATP a nadbytku glukosy.

10.2 Inhibice enzymové aktivity

Katalytická aktivita enzymů závisí na reakčních podmínkách (teplota, pH), ale také na přítomnosti nízkomolekulárních látek. Tyto látky mohou enzymovou aktivitu jak snižovat (takové látky nazýváme *inhibitory*), tak zvyšovat (*aktivátory*). V tomto oddíle se zaměříme na kinetiku reverzibilně inhibovaných reakcí, tj. na případy, kdy se na enzym (E) váže molekula inhibitoru (I) a snižuje jeho aktivitu, po disociaci inhibitoru se však aktivita enzymu opět obnoví. Inhibitor může být např. strukturně podobný substrátu a vázat se místo něj do aktivního místa. Takový inhibitor nazýváme *kompetitivním*, protože se substrátem „soutěží“ o vazbu do aktivního centra. Existují ale také případy, kdy se inhibitor váže mimo aktivní místo. Obecné kinetické schéma reverzibilně inhibovaných reakcí je znázorněno na Obr. 10.2.



Obr. 10.2: Kinetické schéma reverzibilně inhibovaných jednosubstrátových enzymových reakcí.

V tomto schématu opět předpokládáme, že produkt reakce vzniká rozpadem komplexu ES. Na volný enzym (E) i na komplex ES se ovšem může reverzibilně vázat molekula inhibitoru. Z komplexů EI, ESI už přitom produkt vznikat nemůže (hovoříme o tzv. úplné inhibici, obecně lze ale uvažovat i případ inhibice částečné). Komplexy EI a ESI jsou tak v rychle se ustavující rovnováze z výchozími látkami (E + I, resp. ES + I), které můžeme popsat pomocí konstant

$$K_\mathrm{I} = \frac{k_{-3}}{k_3} = \frac{c_\mathrm{E} c_\mathrm{I}}{c_\mathrm{EI}}$$
$$K'_\mathrm{I} = \frac{k'_{-3}}{k'_3} = \frac{c_\mathrm{ES} c_\mathrm{I}}{c_\mathrm{ESI}}$$

Pro počáteční rychlost vzniku produktu můžeme nyní odvodit (viz box níže) rovnici

$$\boxed{v_0 = \frac{v_\mathrm{lim} c_\mathrm{S}}{K_\mathrm{M}\left(1 + \frac{c_\mathrm{I}}{K_\mathrm{I}}\right) + c_\mathrm{S}\left(1 + \frac{c_\mathrm{I}}{K'_\mathrm{I}}\right)} = \frac{v_\mathrm{lim} c_\mathrm{S}}{K_\mathrm{M}\alpha + c_\mathrm{S}\alpha'} = \frac{(v_\mathrm{lim}/\alpha')c_\mathrm{S}}{K_\mathrm{M}(\alpha/\alpha') + c_\mathrm{S}} = \frac{v^\mathrm{inh}_\mathrm{lim} c_\mathrm{S}}{K^\mathrm{inh}_\mathrm{M} + c_\mathrm{S}}} \tag{10.3}$$

Vidíme, že tato rovnice je formálně obdobná rovnici Michaelise a Mentenové (10.1), kinetické parametry $v_\mathrm{lim}, K_\mathrm{M}$ jsou pouze „ušpiněny“ veličinami α, α', které jsou úměrné koncentraci inhibitoru (vždy $\alpha, \alpha' \geq 1$). Pro kinetické parametry inhibované reakce $(v^\mathrm{inh}_\mathrm{lim}, K^\mathrm{inh}_\mathrm{M})$ tedy platí

$$v^\mathrm{inh}_\mathrm{lim} = \frac{v_\mathrm{lim}}{\alpha'}$$
$$K^\mathrm{inh}_\mathrm{M} = K_\mathrm{M}\frac{\alpha}{\alpha'}$$

Pokud bychom speciálně předpokládali, že se inhibitor váže pouze na volný enzym (a jde tedy o **kompetitivní inhibitor**, viz výše), pak by konstanta K_I' byla nekonečná, neboť $c_\mathrm{ESI} \to 0$. Platí tedy $\alpha' = 1$ a pro kinetické parametry platí

$$v_\mathrm{lim}^\mathrm{inh} = v_\mathrm{lim}$$
$$K_\mathrm{M}^\mathrm{inh} = K_\mathrm{M}\alpha$$

V případě kompetitivní inhibice se tedy zvyšuje Michaelisova konstanta studované reakce, limitní rychlost reakce se nicméně nezmění. Účinek inhibitoru se tedy projevuje pouze při nízkých koncentracích substrátu (kdy se jedná o skutečnou „soutěž“ mezi substrátem a inhibitoru). Při vysokých koncentracích substrátu je enzymová aktivita inhibitorem neovlivněna. Porovnáním parametrů $v_\mathrm{lim}, K_\mathrm{M}$ stanovených při různých koncentracích inhibitoru tedy můžeme potvrdit, že inhibitor působí kompetitivním mechanismem.

Podobně můžeme uvažovat také další limitní případy, např. **akompetitivní inhibici** (inhibitor se váže jen na komplex ES, a tedy $K_\mathrm{I} \to \infty, \alpha \to 1$) nebo **nekompetitivní inhibici** (inhibitor se váže se stejnou afinitou k volnému enzymu i ke komplexu ES, $K_\mathrm{I} = K_\mathrm{I}'$). Kinetické parametry inhibovaných reakcí jsou pro tyto případy shrnuty v Tabulce 10.1. K jednoznačnému posouzení typu inhibitoru potřebujeme obecně znát konstanty $K_\mathrm{I}, K_\mathrm{I}'$. Pokud je např. K_I' mnohem větší, pak se zřejmě jedná o kompetitivní inhibitor (obvyklým kritériem je hodnota poměru $\log(K_\mathrm{I}/K_\mathrm{I}') < -3$). Jsou-li hodnoty $K_\mathrm{I}, K_\mathrm{I}'$ navzájem blízké, hovoříme o **smíšené inhibici**.

Tabulka 10.1: Přehled různých typů inhibice enzymové aktivity.

	smíšená *mixed*	kompetitivní *competitive*	akompetitivní *uncompetitive*	nekompetitivní *noncompetitive*
$v_\mathrm{lim}^\mathrm{inh}$	$\frac{v_\mathrm{lim}}{\alpha'}$	v_lim	$\frac{v_\mathrm{lim}}{\alpha'}$	$\frac{v_\mathrm{lim}}{\alpha}$
$K_\mathrm{M}^\mathrm{inh}$	$K_\mathrm{M}\frac{\alpha}{\alpha'}$	$K_\mathrm{M}\alpha$	$\frac{K_\mathrm{M}}{\alpha'}$	K_M
$\log \frac{K_\mathrm{I}}{K_\mathrm{I}'}$ (striktně)	$(-\infty, \infty)$	$-\infty$	∞	0
$\log \frac{K_\mathrm{I}}{K_\mathrm{I}'}$ (v praxi)	$(-3, 3)$	< -3	> 3	≈ 0

Odvození: Kinetika reverzibilně inhibované jednosubstrátové reakce

Pro analýzu schématu Obr. 10.2 využijeme zavedené konstanty K_I, K_I' a také definici Michaelisovy konstanty, kterou jsme zavedli v předchozím oddílu:

$$K_\mathrm{M} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = \frac{c_\mathrm{E} c_\mathrm{S}}{c_\mathrm{ES}}, K_\mathrm{I} = \frac{k_{-3}}{k_3} = \frac{c_\mathrm{E} c_\mathrm{I}}{c_\mathrm{EI}}, K_\mathrm{I}' = \frac{k'_{-3}}{k'_3} = \frac{c_\mathrm{ES} c_\mathrm{I}}{c_\mathrm{ESI}}$$

Reakční produkt (P) vzniká pouze rozpadem komplexu ES, pro reakční rychlost tedy platí

$$v_0 = k_2 c_\mathrm{ES}$$

Nyní opět potřebujeme rovnici upravit tak, aby obsahovala pouze celkovou koncentraci enzymu c_E0, pro kterou platí podmínka látkové bilance

$$c_\mathrm{E0} = c_\mathrm{ES} + c_\mathrm{E} + c_\mathrm{ESI} + c_\mathrm{EI}$$

Postupně využijeme zavedených konstant k vyjádření $c_\mathrm{E}, c_\mathrm{ESI}, c_\mathrm{EI}$

$$c_\mathrm{E} = \frac{K_\mathrm{M}}{c_\mathrm{S}} c_\mathrm{ES}$$
$$c_\mathrm{ESI} = \frac{c_\mathrm{I}}{K_\mathrm{I}'} c_\mathrm{ES}$$
$$c_\mathrm{EI} = \frac{c_\mathrm{I}}{K_\mathrm{I}} c_\mathrm{E} = \frac{c_\mathrm{I}}{K_\mathrm{I}} \frac{K_\mathrm{M}}{c_\mathrm{S}} c_\mathrm{ES}$$

Dosazením do látkové bilance získáme

$$c_{\mathrm{E}0} = c_{\mathrm{ES}} + \frac{K_{\mathrm{M}}}{c_{\mathrm{S}}} c_{\mathrm{ES}} + \frac{c_{\mathrm{I}}}{K'_{\mathrm{I}}} c_{\mathrm{ES}} + \frac{c_{\mathrm{I}}}{K_{\mathrm{I}}} \frac{K_{\mathrm{M}}}{c_{\mathrm{S}}} c_{\mathrm{ES}} = \left(1 + \frac{K_{\mathrm{M}}}{c_{\mathrm{S}}} + \frac{c_{\mathrm{I}}}{K'_{\mathrm{I}}} + \frac{c_{\mathrm{I}}}{K_{\mathrm{I}}} \frac{K_{\mathrm{M}}}{c_{\mathrm{S}}}\right) c_{\mathrm{ES}}$$

Pro reakční rychlost tedy získáváme vztah (10.3)

$$v_0 = k_2 c_{\mathrm{ES}} = \frac{k_2 c_{\mathrm{E}0}}{1 + \frac{K_{\mathrm{M}}}{c_{\mathrm{S}}} + \frac{c_{\mathrm{I}}}{K'_{\mathrm{I}}} + \frac{c_{\mathrm{I}}}{K_{\mathrm{I}}} \frac{K_{\mathrm{M}}}{c_{\mathrm{S}}}} = \frac{k_2 c_{\mathrm{E}0} c_{\mathrm{S}}}{K_{\mathrm{M}} + K_{\mathrm{M}} \frac{c_{\mathrm{I}}}{K_{\mathrm{I}}} + c_{\mathrm{S}} + c_{\mathrm{S}} \frac{c_{\mathrm{I}}}{K'_{\mathrm{I}}}} =$$

$$= \frac{v_{\mathrm{lim}} c_{\mathrm{S}}}{K_{\mathrm{M}} \left(1 + \frac{c_{\mathrm{I}}}{K_{\mathrm{I}}}\right) + c_{\mathrm{S}} \left(1 + \frac{c_{\mathrm{I}}}{K_{\mathrm{I}'}}\right)} = \frac{v_{\mathrm{lim}} c_{\mathrm{S}}}{K_{\mathrm{M}} \alpha + c_{\mathrm{S}} \alpha'}$$

kde jsme označili $v_{\mathrm{lim}} = k_2 c_{\mathrm{E}0}$.

Poznámka č. 1: Konstanty $K_{\mathrm{I}}, K'_{\mathrm{I}}$ lze zavést také převrácenými vztahy, tj.

$$K_{\mathrm{I}} = \frac{c_{\mathrm{EI}}}{c_{\mathrm{E}} c_{\mathrm{I}}}, K'_{\mathrm{I}} = \frac{c_{\mathrm{ESI}}}{c_{\mathrm{ES}} c_{\mathrm{I}}}$$

pro biochemickou literaturu je však obvyklejší značení použité v našem textu.

Poznámka č. 2: Koncentrace inhibitoru c_{I} v uvedených vztazích je přibližně rovna celkové koncentraci inhibitoru použité v daném experimentu. Látková bilance pro inhibitor má tvar

$$c_{\mathrm{I}0} = c_{\mathrm{I}} + c_{\mathrm{EI}} + c_{\mathrm{ESI}}$$

koncentrace komplexů EI a ESI však bývá oproti celkové koncentraci inhibitoru nízká ($c_{\mathrm{EI}}, c_{\mathrm{ESI}} \ll c_{\mathrm{I}}$), a tedy $c_{\mathrm{I}} \approx c_{\mathrm{I}0}$.

11 Teorie chemické kinetiky v plynné fázi

Doposud jsme studovali různě složitá kinetická schémata popisující mechanismy chemických reakcí. Vždy jsem předpokládali, že máme k dispozici rychlostní konstanty elementárních reakcí. Tyto konstanty lze někdy získat „přímo“ experimentálně (např. fitováním integrálních či diferenciálních tvarů kinetických rovnic na naměřená data), ale často je to velmi obtížné. Při reakcích s reaktivními meziprodukty není snadné tato data získat a mnohdy je musíme odhadovat, např. pomocí znalosti rychlostních konstant reakcí podobných. Jiná možnost je odhadovat tyto konstanty pomocí teoretických představ o molekulárním srážkovém aktu – a o těchto přístupech pojednává tato kapitola.

Z mnoha experimentálních dat víme, že teplotní závislost rychlostí chemických reakcí je typicky dobře popsána rychlostní konstantu k v arrheniovském tvaru

$$k = Ae^{-\frac{E_\mathrm{A}}{k_B T}}. \tag{11.1}$$

Očekáváme proto, že úspěšná teorie povede právě k tomuto vztahu, s tím, že předexponencielní faktor A budeme schopni odhadnout ze znalosti struktury reaktantů, popř., jak se ukáže dále, struktury tranzitního stavu, či viskozity rozpouštědla, ve kterém reakce probíhá.

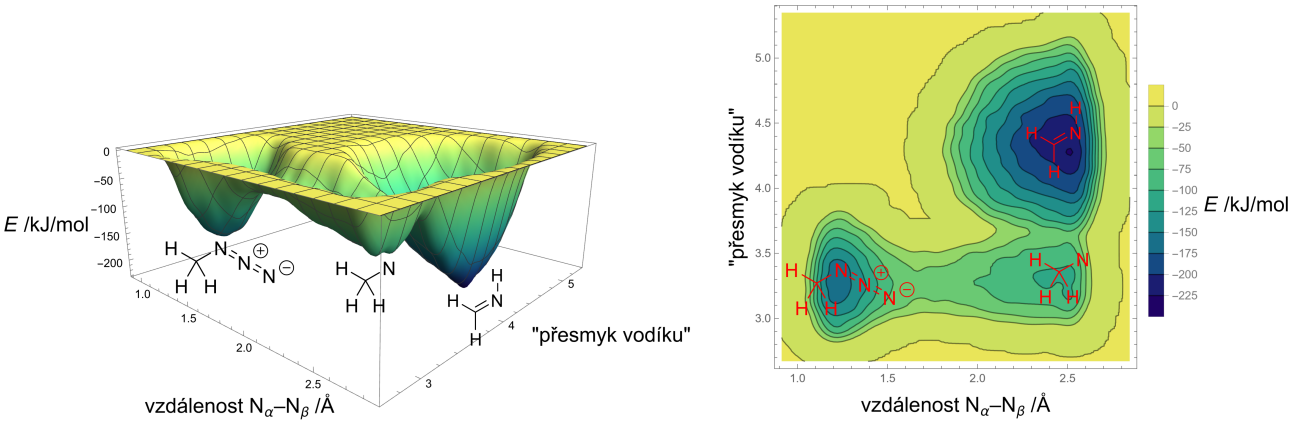
Začneme detailnějším pohledem na molekulovou srážku z energetického pohledu, což nám objasní některé v chemii běžně užívané pojmy jako **reakční koordináta** a **hyperplocha potenciální energie**.

11.1 Hyperplocha potenciální energie a reakční koordináta

Na dvě molekuly podléhající vzájemné srážce se můžeme dívat jako na jeden velký molekulární systém. Při srážce se mění geometrie tohoto komplexu, dochází tedy k různým změnám vzdáleností mezi atomy, vazebných úhlů apod. Tyto změny jsou spojeny se změnou potenciální energie molekul. [1] Když tedy například ohneme lineární molekulu oxidu uhličitého, energie prudce poroste. Obecně se závislost potenciální energie molekuly na geometrických parametrech molekuly nazývá **hyperplocha potenciální energie** (značená PES z anglického *potential energy surface*). O hyperploše mluvíme proto, že energie závisí pro nelineární N-atomovou molekulu na $3N-6$, pro lineární molekulu pak na $3N-5$ souřadnicích. Pro dvouatomovou (a nutně tedy lineární molekulu) popíšeme energii molekuly pomocí jediného geometrického parametru – mezijaderné vzdálenosti – a hyperplocha potenciální energie se redukuje na pouhou křivku. Už pro tříatomovou nelineární molekulu jako je voda ale popisujeme energii pomocí tří geometrických parametrů – např. dvou mezijaderných vzdáleností a jednoho úhlu – a nemáme tak křivku ani plochu potenciální energie, nýbrž hyperplochu potenciální energie. Graficky jsme pak schopni zobrazit jenom průřez touto hyperplochou. Na obr. 11.1 je ukázán příklad takového průřezu hyperplochou azidomethanu CH_3N_3 mapující jeho rozklad.

V rovnovážném stavu molekula vibruje v některém lokálním minimu odpovídající určité geometrické konfiguraci (tvaru molekuly). Molekula tedy v minimu nesedí nehybně – koná vibrační pohyby, jejichž frekvence je závislá na zakřivení hyperplochy v minimu.

[1] Jde o elektronovou energii molekuly, kterou získáme řešením Schrödingerovy rovnice pro danou geometrii molekuly. Pro bližší seznámení s tímto konceptem viz např. skripta P. Slavíček a kol.: Kvantová chemie. VŠCHT, Praha, 2019.



(a) (b)

Obr. 11.1: (a) Hyperplocha energie azidomethanu CH_3N_3 (energie v kJ·mol^{-1}) v závislosti na dvou souřadnicích – první je vzdálenost α-dusíku od β-dusíku a druhá souřadnice charakterizuje polohu atomů vodíku vzhledem k uhlíku a α-dusíku – čím vyšší je, tím blíže je vodík k dusíku a dále od uhlíku – tedy tato souřadnice charakterizuje přesmyk vodíku. Na ploše jsou tři minima – to úplně vlevo odpovídá výchozímu azidomethanu CH_3N_3. Prostřední minimum má stejnou hodnotu souřadnice charakterizující přesmyk jako azidomethan, ale vyšší vzdálenost dusíků – jedná se tedy o strukturu $CH_3N(+N_2)$ nazývanou methylnitren. A třetí minimum odpovídá přesmyku vodíku methylnitrenu na methylenimin $CH_2NH(+N_2)$. (b) Vrstevnicový diagram hyperplochy na obrázku (a).

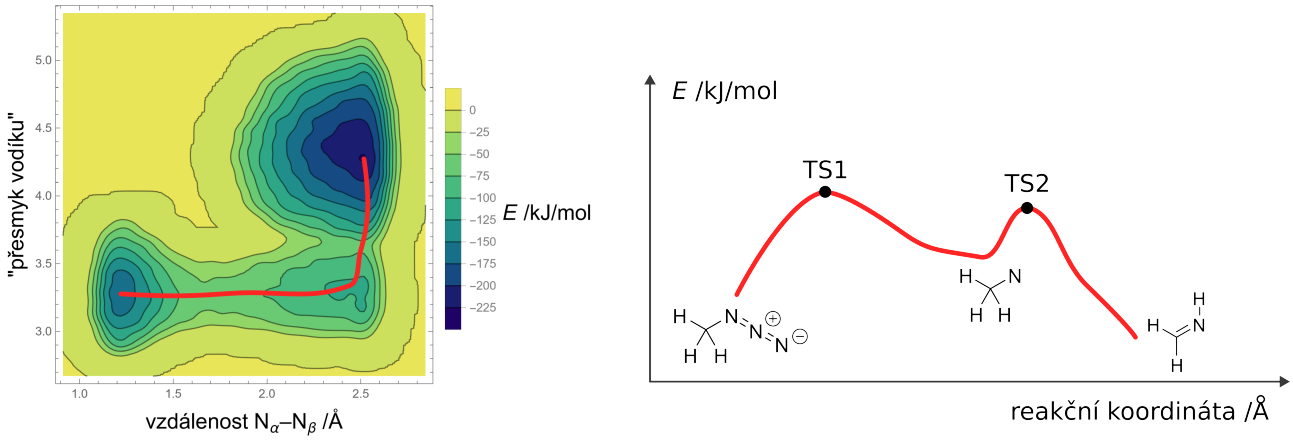
Aby došlo k reakci, musí se molekula ze svého minima "přestěhovat" do jiného minima odpovídající jiné konfiguraci jader. Jelikož ji však musíme vyvést z jejího lokálního minima, musíme molekule dodat energii k překročení určité energetické bariéry, jejíž nejnižší množství se nazývá **aktivační energie** E_A. Když si představíme molekulu putující po ploše jako po kopcovitém terénu, vychází z minima (údolí) a při překonávání bariéry (hory) se dostane do maxima podél cesty (z matematického hlediska do sedlového bodu), které odděluje údolí reaktantů a produktů. Toto maximum odpovídá geometrii **tranzitního stavu** nebo též **aktivovaného komplexu** a jeho energie relativně vůči energii výchozího minima je právě aktivační energie. Po překonání maxima pak molekula může směle pokračovat dále do druhého údolí produktů.

Pokud se budeme po celou dobu „cesty“ po PES snažit jít tou **energeticky nejméně náročnou cestou**, bude nás to stát nejméně energie. Taková trasa, kterou systém během reakce po PES projde, se nazývá **reakční koordináta** (červená křivka na obrázku 11.2). Je to tedy křivka na PES s rozměrem délky.

Zastavme se ještě u pojmu tranzitní stav. Řekli jsme, že tranzitní stav představuje maximum na reakční koordinátě elementární reakce. Energie tranzitního stavu vzhledem k výchozímu systému je tedy zároveň aktivační energií reakce. Aby to bylo skutečně „energeticky nejníže položené maximum“, lze tranzitní stav definovat tak, že bude představovat maximum pouze podél jediné koordináty PES a podél ostatních bude minimem – tzn. bude se jednat o **sedlový bod**. Matematicky pak tranzitní stav definujeme jako takový bod, který má právě jednu druhou derivaci potenciální energie zápornou a všechny ostatní kladné.

V minimu platí, že druhá derivace energie je rovna silové konstantě harmonického oscilátoru k a na ní závisí frekvence vibrace ν dle vztahu

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{1}{\mu}\frac{\partial^2 E_{\text{pot}}}{\partial r^2}}, \tag{11.2}$$



(a) (b)

Obr. 11.2: (a) Vrstevnicový diagram hyperplochy na obrázku 11.1 (a) s červeně vyznačenou reakční koordinátou. (b) Závislost energie na reakční koordinátě (hodnoty energie podél reakční koordináty) s vyznačenými dvěma tranzitními stavy TS1 a TS2 (srovnej s obrázkem 11.1 (a)).

kde μ je redukovaná hmotnost částic a r představuje souřadnici vibrace. Jestliže je v tranzitním stavu právě jedna druhá derivace záporná, vyplývá z tohoto vztahu, že frekvence této vibrace je komplexní číslo s nulovou reálnou částí.

11.2 Srážková teorie

Srážková teorie vychází z modelu neinteragujících tuhých koulí, které se přitom řídí rovnicemi popisující ideální plyn. Uvažujme srážku molekul A a B. Úspěšná, tedy reaktivní, srážka vyžaduje současné splnění tří podmínek:

1. molekuly látek A a B se musí srazit,
2. energie molekul musí být dostatečně vysoká, aby překonaly aktivační energii E_A,
3. molekuly musí být k sobě vhodně orientované (konstruktivně pro danou reakci).

Za těchto podmínek lze odvodit tvar rychlostní konstanty

$$\boxed{k = \pi r_\mathrm{AB}^2 N_\mathrm{AV} P_\mathrm{S} \sqrt{\frac{8 k_\mathrm{B} T}{\pi \mu_\mathrm{AB}}} \mathrm{e}^{-E_\mathrm{A}/k_\mathrm{B}T}}, \tag{11.3}$$

kde $r_\mathrm{AB} = r_\mathrm{A} + r_\mathrm{B}$ je součet poloměrů látek A a B, N_AV je Avogadrova konstanta, P_S je tzv. sterický faktor, k_B je Boltzmannova konstanta, T je teplota, μ_AB je redukovaná hmotnost systému A–B a E_A je aktivační energie. Výraz πr_AB^2 má geometrický význam průřezu a můžeme jej označit jako účinný průřez srážky, σ.

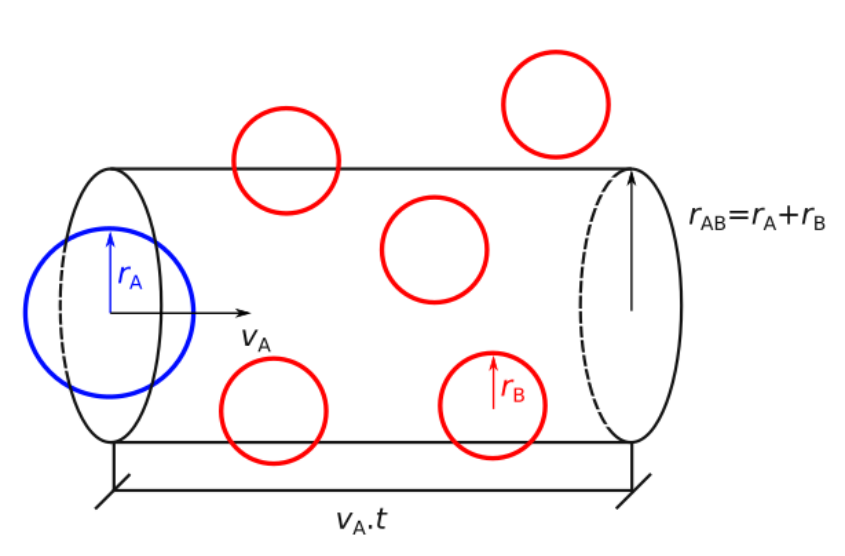
Odvození: Rychlostní konstanta ze srážkové teorie

Zpracujeme výše zmíněné podmínky nyní kvantitativně, a to postupně.

1. Musíme určit, jaký je střední počet srážek dvou molekul. Představme si jednu molekulu A letící v plynu molekul látky B o částicové hustotě

$$\mathcal{N}_\mathrm{B} = \frac{N_\mathrm{B}}{V}, \tag{11.4}$$

v níž N_B je počet molekul látky B v nádobě o objemu V. Jak ukazujeme na obrázku 11.3, předpokládáme efektivně kulový tvar obou molekul, přičemž každá koule má poloměr r_i.



Obr. 11.3: Molekula látky A (modře) s poloměrem r_A v plynu molekul látky B (červeně) majících poloměr r_B. Černý válec značí oblast, v níž když se octne střed molekuly B, předpokládáme, že dojde ke srážce.

Počet srážek této jedné vybrané molekuly A s molekulami B za čas t si označíme jako ν_{1A}. Tuto veličinu zjistíme jako počet molekul látky B, které s po dobu t vyskytují v daném prostoru reprezentovaném válcem[a] na obrázku 11.3

$$\nu_{1A} = \mathcal{N}_B \cdot \pi r_{AB}^2 v_A t, \tag{11.5}$$

kde $r_{AB} = r_A + r_B$ je poloměr srážkového válce a v_A je rychlost molekuly A. Jaká tato rychlost je? U ideálního plynu víme, že rychlost jeho molekul je pro danou teplotu dána Maxwellovým–Boltzmannovým rozdělením, s pomocí kterého můžeme určit střední rychlost $\langle v_A \rangle$. Té pak bude za daný čas t odpovídat střední počet srážek

$$\langle \nu_{1A} \rangle = \mathcal{N}_B \cdot \pi r_{AB}^2 \langle v_A \rangle t. \tag{11.6}$$

Střední rychlost molekul je z kinetické teorie plynu daná jako

$$\langle v_A \rangle = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m_A}}, \tag{11.7}$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta, T je teplota a m_A je hmotnost jedné molekuly A.

Získali jsme výraz pro počet srážek jedné molekuly A v plynu molekul B. Pro celkový počet srážek N_A molekul látky A je jej třeba tímto počtem násobit a abychom získali intenzivní veličinu, ještě jej podělíme objemem

$$\langle \nu_{AB} \rangle = \frac{N_A \cdot \langle v_{1A} \rangle}{V} = \mathcal{N}_A \mathcal{N}_B \pi r_{AB}^2 \langle v_{AB} \rangle t. \tag{11.8}$$

Máme tak počet srážek mezi molekulami A a B v jednotkovém objemu za jednotkový čas. Provedli jsme ještě jednu změnu – doposud jsme uvažovali pouze rychlost molekuly A,

zatímco molekuly B v naší představě stály na místě. Náprava tohoto opomenutí je přímočará – musíme namísto střední rychlosti molekuly A uvažovat střední relativní rychlost molekul A a B

$$\langle v_{\mathrm{AB}}\rangle = \sqrt{\frac{8k_{\mathrm{B}}T}{\pi\mu_{\mathrm{AB}}}}, \tag{11.9}$$

kde se výraz pro střední rychlost skoro nezmění, jen namísto hmotnosti molekuly A vystupuje redukovaná hmotnost

$$\mu_{\mathrm{AB}} = \frac{m_{\mathrm{A}}m_{\mathrm{B}}}{m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}}}. \tag{11.10}$$

Jak z tohoto výrazu získáme rychlostní konstantu? Za předpokladu, že každá srážka povede k produktům, bude časový úbytek částicové hustoty látky A roven střednímu počtu srážek za jednotku času, tj.

$$-\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = \frac{\langle\nu_{\mathrm{AB}}\rangle}{t} = \mathcal{N}_{\mathrm{A}}\mathcal{N}_{\mathrm{B}}\pi r_{\mathrm{AB}}^2\langle v_{\mathrm{AB}}\rangle. \tag{11.11}$$

2. Zde je načase začít se zabývat i druhým předpokladem, tj. že srážející se molekuly musí mít také dostatečnou energii k překonání aktivační bariéry. Ze všech srážek jen část dosáhne potřebné energie – tuto frakci získáme násobením středního počtu srážek faktorem $\mathrm{e}^{-E_{\mathrm{A}}/k_{\mathrm{B}}T}$,[b] tj. rovnice nabude tvaru

$$-\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = \mathcal{N}_{\mathrm{A}}\mathcal{N}_{\mathrm{B}}\pi r_{\mathrm{AB}}^2\langle v_{\mathrm{AB}}\rangle\mathrm{e}^{-E_{\mathrm{A}}/k_{\mathrm{B}}T}. \tag{11.12}$$

3. Třetí podmínkou pro konstruktivní průběh reakce je, že molekuly musí být při srážce k sobě vzájemně vhodně orientovány. Tento jediný člen nelze na základě srážkové teorie pracující s tuhými koulemi odvodit a do výrazu pro rychlost se zahrne „jen“ multiplikativní konstantou P_{S} označovanou jako **stérický faktor**

$$-\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = P_{\mathrm{S}}\mathcal{N}_{\mathrm{A}}\mathcal{N}_{\mathrm{B}}\pi r_{\mathrm{AB}}^2\langle v_{\mathrm{AB}}\rangle\mathrm{e}^{-E_{\mathrm{A}}/k_{\mathrm{B}}T}. \tag{11.13}$$

Když si nyní převedeme částicové hustoty na koncentrace pomocí vztahu

$$\mathcal{N}_i = c_i N_{\mathrm{AV}}, \tag{11.14}$$

kde N_{AV} je Avogadrova konstanta, získáme (ještě s mírným přeuspořádáním součinu) rovnici

$$-\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = \pi r_{\mathrm{AB}}^2 N_{\mathrm{AV}}\langle v_{\mathrm{AB}}\rangle P_{\mathrm{S}}\mathrm{e}^{-E_{\mathrm{A}}/k_{\mathrm{B}}T}c_{\mathrm{A}}c_{\mathrm{B}}, \tag{11.15}$$

v níž výraz napravo je rychlost reakce. V rámci srážkové teorie pak tedy rychlostní konstanta nabývá tvaru

$$k = \pi r_{\mathrm{AB}}^2 N_{\mathrm{AV}} P_{\mathrm{S}}\sqrt{\frac{8k_{\mathrm{B}}T}{\pi\mu_{\mathrm{AB}}}}\mathrm{e}^{-E_{\mathrm{A}}/k_{\mathrm{B}}T}. \tag{11.16}$$

[a] Předpokládáme zde buď to, že molekuly B se nepohybují, nebo místo částicové hustoty $\mathcal{N}_{\mathrm{B}}$ uvažujeme její časovou střední hodnotu $\langle\mathcal{N}_{\mathrm{B}}\rangle_t$.

[b] Odvození čtenář nalezne např. ve skriptech J. Novák a kol.: Fyzikální chemie - magisterský kurz. VŠCHT, Praha, 2008

Chtěli-li bychom získaný tvar rychlostní konstanty porovnat se vztahem Arrheniovým, zjistili bychom, že předexponenciální faktor A je roven

$$A = \pi r_{\mathrm{AB}}^2 N_{\mathrm{AV}} P_{\mathrm{S}} \sqrt{\frac{8 k_{\mathrm{B}} T}{\pi \mu_{\mathrm{AB}}}}, \tag{11.17}$$

a tedy že závisí na teplotě, a to jako její odmocnina.

Stérický faktor nezle bez hlubší představy o konkrétním silovém působení mezi částicemi určit nijak než porovnáním této teoretické rychlostní konstanty s experimentální, tj.

$$P_{\mathrm{S}} = \frac{k^{\mathrm{expt.}}}{k^{\mathrm{teor.}}} = \frac{k^{\mathrm{expt.}}}{\pi r_{AB}^2 N_{\mathrm{AV}} \sqrt{\frac{8 k_{\mathrm{B}} T}{\pi \mu_{\mathrm{AB}}}} \mathrm{e}^{-E_{\mathrm{A}}/k_{\mathrm{B}} T}}. \tag{11.18}$$

Jak si výsledná rychlostní konstanta ze srážkové teorie (bez sterického faktrou) stojí v porovnání s experimentem? V tabulce 11.1 jsou uvedeny spočítané a experimentální hodnoty předexponenciálního faktoru A pro různé děje. Až na reakci draslíku s molekulou bromu jsou všechny předpovězené hodnoty předexponenciálního faktoru vyšší než skutečné, a tedy příslušné sterické faktory jsou nižší než 1. To je dáno zejména tím, že pro úspěšnou reakci musí k sobě částice reaktantů být vhodně orientovány, a tedy ne každá srážka vede k reakci. Proto je fakt, že sterický faktor nabývá hodnot nižších než 1, očekávaný.

Tabulka 11.1: Hodnoty předexponenciálního faktoru A v jednotkách $\mathrm{l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$ a příslušný sterický faktor P_{S} pro různé reakce.

reakce	experiment	srážková teorie	P_{S}
$2\,\mathrm{NOCl} \longrightarrow 2\,\mathrm{NO} + 2\,\mathrm{Cl}$	$9{,}4 \cdot 10^9$	$5{,}9 \cdot 10^{10}$	0,16
$2\,\mathrm{ClO} \longrightarrow \mathrm{Cl_2} + \mathrm{O_2}$	$6{,}3 \cdot 10^7$	$2{,}5 \cdot 10^{10}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
$\mathrm{H_2} + \mathrm{C_2H_4} \longrightarrow \mathrm{C_2H_6}$	$1{,}2 \cdot 10^6$	$7{,}3 \cdot 10^{11}$	$1{,}7 \cdot 10^{-6}$
$\mathrm{K} + \mathrm{Br_2} \longrightarrow \mathrm{KBr} + \mathrm{Br}$	$1{,}0 \cdot 10^{12}$	$2{,}1 \cdot 10^{11}$	4,8

Jak je to ale v případě reakce draslíku s molekulou bromu? Skutečná rychlostní konstanta je vyšší než předpovězená pomocí srážkové teorie. Ale ve srážkové teorii předpokládáme, že každá srážka povede k reakci a sterický faktor zavádíme proto, abychom tento předpoklad opravili na skutečnost, že reaktanty musí být k sobě vhodně orientovány. Je-li zde však sterický faktor vyšší než jedna, znamená to, že „víc než každá srážka“ vede k reakci. Rozřešení tohoto rozporu nám poskytne tzv. **harpunový mechanismus**.

Podle harpunového mechanismu atom draslíku při určité vzdálenosti od molekuly bromu „vystřelí“ svůj nepárový elektron, který se pak „zabydlí“ v molekule bromu. Následkem je pak rozpad molekuly bromu na $\mathrm{Br^-}$ a $\mathrm{Br}\cdot$.

Podívejme se na energetiku tohoto děje. Pro to, aby došlo k onomu „vystřelení“ elektronu z atomu draslíku, je potřeba dodat ionizační energii 420 kJ/mol. Energie, která se následně uvolní při „zabydlení se“ elektronu v molekule bromu, je elektronová afinita s hodnotou 200 kJ/mol. Aby děj tedy proběhl, musíme mu ještě dodat $420 - 200 = 220\,\mathrm{kJ/mol}$ energie. Odkud ji vezmeme? Z elektrostatického přitahování – vzniklé ionty $\mathrm{K^+}$ a $\mathrm{Br^-}$ se totiž přitahují, čímž se energie uvolní. A čím blíže k sobě tyto ionty jsou, tím více energie se uvolní – to vyplývá ze známého Coulombova zákona, který v našem případě bude vypadat jako

$$\Delta E = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}, \tag{11.19}$$

kde e je elementární náboj, ε_0 je permitivita vakua a r je vzdálenost nábojů. V jaké vzdálenosti r^* se energie uvolněná inetrakcí kladného a záporného iontu vykompenzuje s energií potřebnou pro „přeskok“ elektronu? Odpověď získáme vyřešením rovnice

$$200\,\mathrm{kJ/mol} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^*}.$$

Výsledná hodnota je $r^* = 841\,\mathrm{pm}$. Toto je tedy skutečná vzdálenost, při které dojde k reakci. tj. toto je ta vzdálenost, již bychom měli dosadit do rovnice (11.3) za r_{AB}. Kdybychom r_{AB} spočítali z rozměrů atomu draslíku a molekuly bromu (tj. podle srážkové teorie), získali bychom hodnotu asi 400 pm. Reakce tedy probíhá při více než dvojnásobné vzdálenosti, než jakou jsme předpokládali ve srážkové teorii. V důsledku toto je pak rychlostní konstanta ve skutečnosti vyšší. Sterický faktor spočteme jako

$$P_{\mathrm{S}} = \frac{841^2}{400^2} = 4{,}4. \tag{11.20}$$

Experimentální hodnota sterického faktoru je 4,8. Náš jednoduchý odhad dospěl tedy k relativně dobré shodě.

11.3 Stručné repetitorium statistické termodynamiky

Základní teorie umožnující výpočty stérických faktorů je teorie tranzitního stavu. K té si ale budeme muset zopakovat některé základní představy statistické termodynamiky neinteragujících částic. Již ve srážkové teorii jsme narazili vyjádření pravděpodobnosti coby funkce energie při dané teplotě – pravděpodobnost překonání bariéry závisela exponenciálně na aktivační energii E_{A}. Pravděpodobnost a energie jsou dvě veličiny spolu velmi úzce spjaté a zkoumání jejich vztahu vede k různým zajímavým a občas i užitečným faktům.

Pomocí metod statistické termodynamiky lze pro systém s daným počtem částic, objemem a teplotou odvodit, že pravděpodobnost, že se systém bude nacházet ve stavu s energií E_i, je úměrná Boltzmannovu faktoru, tj.

$$P(E_i) \propto \mathrm{e}^{-\frac{E_i}{k_{\mathrm{B}}T}}. \tag{11.21}$$

Abychom přešli od úměrnosti k rovnosti, musíme pravděpodobnost normalizovat. Požadujeme pak, aby součet přes pravděpodobnost všech možných stavů byl roven jedné (musí být jistým jevem, že nastane některá z možností). Příslušnou normalizační konstantu označme Q, tj.

$$P(E_i) = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{E_i}{k_{\mathrm{B}}T}}}{Q} \tag{11.22}$$

a musí platit

$$\sum_i P(E_i) = \frac{1}{Q}\sum_i \mathrm{e}^{-\frac{E_i}{k_{\mathrm{B}}T}} = 1, \tag{11.23}$$

z čehož plyne

$$Q = \sum_i \mathrm{e}^{-\frac{E_i}{k_{\mathrm{B}}T}}. \tag{11.24}$$

Tato normalizační konstanta Q se nazývá **partiční funkce** nebo také **statistická suma** daného systému. Je to velmi důležitý pojem, jelikož s pomocí partiční funkce lze odvodit **každou termodynamickou veličinu** systému. Co si pod pojmem partiční funkce představit? Stručně řečeno, jde o jakýsi průměrný počet stavů, kterým může být realizován daný makroskopický stav.

Jaké (energetické) stavy může obecně systém nabývat? Jelikož pracujeme s molekulárním systémem složeným z neinteragujících molekul, otázka zní: Jaké energetické hladiny může molekula obsazovat?

Molekula koná translační pohyb ve vnějším potenciálovém poli, což vše můžeme shrnout pod translační příspěvek k energii E_{tr}, dále u víceatomových molekul může docházet k rotacím a vibracím, které přispívají příspěvky E_{rot} a E_{vib}, a konečně může molekula populovat ještě různé stavy elektronové, E_{el}. Lze-li jednotlivé příspěvky od sebe oddělit a považovat je za nezávislé, můžeme celkovou partiční funkci rozepsat na součin jednotlivých partikulárních partičních funkcí

$$Q \approx q_{\mathrm{tr}} q_{\mathrm{rot}} q_{\mathrm{vib}} q_{\mathrm{el}}. \tag{11.25}$$

Tabulka 11.2: Vztahy pro partiční funkce ze vztahu (11.25). m je hmotnost částice, V je objem za daného standardního stavu, I je moment setrvačnosti (se složkami I_x, I_y a I_z), σ je tzv. číslo symetrie, ν je vibrační frekvence a h je Planckova konstanta.

stupeň volnosti	partiční funkce	typická hodnota
translační	$\frac{q_{\mathrm{tr}}^3}{V} = \frac{(2\pi m k_{\mathrm{B}} T)^{3/2}}{h^3}$	10^{30}–$10^{32}\,\mathrm{m}^{-3}$
rotační (lineární)	$q_{\mathrm{rot}}^2 = \frac{8\pi^2 I k_{\mathrm{B}} T}{\sigma h^2}$ (pro $E_{\mathrm{rot}} \ll k_{\mathrm{B}} T$)	10^2–10^4
rotační (obecné)	$q_{\mathrm{rot}}^3 = \frac{8\pi^2 \left(8\pi^3 I_x I_y I_z\right)^{1/2} (k_{\mathrm{B}} T)^{3/2}}{\sigma h^3}$ (pro $E_{\mathrm{rot}} \ll k_{\mathrm{B}} T$)	10^4–10^5
vibrační	$q_{\mathrm{vib}} = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{h\nu}{2k_{\mathrm{B}}T}}}{1-\mathrm{e}^{-\frac{h\nu}{k_{\mathrm{B}}T}}}$	1–10

Pomocí partičních funkcí můžeme vyjádřit rovnovážnou konstantu reakce typu

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \longrightarrow \mathrm{P} \tag{11.26}$$

jako

$$\boxed{K = \frac{Q_{\mathrm{P}}}{Q_{\mathrm{A}} Q_{\mathrm{B}}} N_{\mathrm{AV}} V \mathrm{e}^{-\beta \Delta E}}, \tag{11.27}$$

kde N_{AV} je Avogadrova konstanta, V je objem odpovídající standardnímu stavu a ΔE je rozdíl energií produktů a reaktantů (viz obrázek 11.4).

Odvození: Vibrační partiční funkce

Pro teorii tranzitního stavu bude důležitá vibrační partiční funkce. Ta je sumou Boltzmannových faktorů jednotlivých vibračních hladin molekuly

$$q_{\mathrm{vib}} = \sum_i \mathrm{e}^{-\frac{E_{\mathrm{vib},i}}{k_{\mathrm{B}} T}}. \tag{11.28}$$

Použijeme-li pro vibrace molekuly model harmonického oscilátoru, lze pomocí Schrödingerovy rovnice odvodit energetické hladiny

$$E_{\mathrm{vib},i} = \left(\frac{1}{2} + i\right) h\nu, \tag{11.29}$$

kde h je Planckova konstanta a ν je frekvence vibrace. Dosazením do partiční fuknce získáme

$$q_{\mathrm{vib}} = \sum_i \mathrm{e}^{-\left(\frac{1}{2}+i\right)\frac{h\nu}{k_B T}} = \sum_i \mathrm{e}^{-\frac{h\nu}{2k_B T}} \mathrm{e}^{-\frac{h\nu i}{k_B T}} = \mathrm{e}^{-\frac{h\nu}{2k_B T}} \sum_i \left(\mathrm{e}^{-\frac{h\nu}{k_B T}}\right)^i, \tag{11.30}$$

přičemž poslední suma představuje konvergentní geometrickou řadu a je rovna

$$\sum_i \left(\mathrm{e}^{-\frac{h\nu}{k_B T}}\right)^i = \frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}, \tag{11.31}$$

takže vibrační partiční funkci lze vyjádřit jako

$$q_{\mathrm{vib}} = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{h\nu}{2k_B T}}}{1-\mathrm{e}^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{2k_B T}} - \mathrm{e}^{-\frac{h\nu}{2k_B T}}}. \tag{11.32}$$

Budeme-li uvažovat nízké vibrační frekvence, lze každou z exponenciál ve jmenovateli rozvést do Taylorova (McLaurinova) polynomu prvního řádu, tj.

$$\begin{aligned} \mathrm{e}^{\frac{h\nu}{2k_B T}} &\approx 1 + \frac{h\nu}{2k_B T} \\ \mathrm{e}^{-\frac{h\nu}{2k_B T}} &\approx 1 - \frac{h\nu}{2k_B T}, \end{aligned} \tag{11.33}$$

takže lze pak vibrační partiční funkci aproximovat vztahem

$$q_{\mathrm{vib}} \approx \frac{1}{1+\frac{h\nu}{2k_B T} - \left(1-\frac{h\nu}{2k_B T}\right)} = \frac{k_B T}{h\nu}. \tag{11.34}$$

Odvození: Rovnovážná konstanta reakce A + B ⟶ P

Pro každou z látek předpokládejme jejich vlastní partiční funkce Q_{A}, Q_{B} a Q_{P} s jejich vlastními energetickými stavy. Definujme také ε_i jako relativní energie i-tých hladin E_i vzhledem k základním energetickým stavům E_0

$$\begin{aligned} \varepsilon_{i\mathrm{A}} &\equiv E_{i\mathrm{A}} - E_{0\mathrm{A}}, \\ \varepsilon_{i\mathrm{B}} &\equiv E_{i\mathrm{B}} - E_{0\mathrm{B}}, \\ \varepsilon_{i\mathrm{P}} &\equiv E_{i\mathrm{P}} - E_{0\mathrm{P}}. \end{aligned} \tag{11.35}$$

Potom můžeme počet částic každé látky s energií E_i vyjádřit pomocí počtu částic v základním stavu, tj. např pro látku A

$$\frac{N_{i\mathrm{A}}}{N_{0\mathrm{A}}} = \frac{N_{\mathrm{A,celk}}\frac{\mathrm{e}^{-\beta E_{i\mathrm{A}}}}{Q_{\mathrm{A}}}}{N_{\mathrm{A,celk}}\frac{\mathrm{e}^{-\beta E_{0\mathrm{A}}}}{Q_{\mathrm{A}}}} = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_{i\mathrm{A}}}}{\mathrm{e}^{-\beta E_{0\mathrm{A}}}} = \mathrm{e}^{-\beta(E_{i\mathrm{A}}-E_{0\mathrm{A}})} = \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_{i\mathrm{A}}}, \tag{11.36}$$

kde je označeno $\beta \equiv 1/k_{\mathrm{B}}T$, a tedy pro celkový počet částic

$$N_{\mathrm{A,celk}} = \sum_i N_{0\mathrm{A}}\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_{i\mathrm{A}}} = N_{0\mathrm{A}}\sum_i \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_{i\mathrm{A}}} = N_{0\mathrm{A}}Q_{\mathrm{A}}, \tag{11.37}$$

podobně pak pro látky B a P.
Rovnovážnou konstantu studovaného děje lze vyjádřit

$$K = \frac{c_{\mathrm{P}}}{c_{\mathrm{A}}c_{\mathrm{B}}} = \frac{N_{\mathrm{P,celk}}}{N_{\mathrm{A,celk}}N_{\mathrm{B,celk}}}N_{\mathrm{AV}}V = \frac{N_{0\mathrm{P}}}{N_{0\mathrm{A}}N_{0\mathrm{B}}}\frac{Q_{\mathrm{P}}}{Q_{\mathrm{A}}Q_{\mathrm{B}}}N_{\mathrm{AV}}V. \tag{11.38}$$

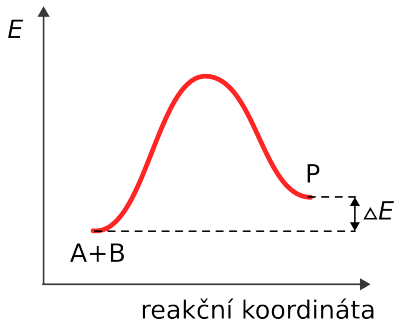
Zbývá ještě vyjádřit počty částic v základním stavu. Na tuto reakci, totiž přeměnu látek A a B na produkt P a eventuelně i obráceně, se lze dívat jako na přechod systému mezi stavy „A+B“

a „P“ – jako dvě možné realizace téhož sytému s tím, že stavy A+B a P mají různé energie (základních stavů) $E_{0\mathrm{A}} + E_{0\mathrm{B}}$ a $E_{0\mathrm{P}}$. Poměr počtů částic v jednotlivých stavech $N_{0\mathrm{P}}$ a $N_{0\mathrm{A}}N_{0\mathrm{B}}$ lze pak vyjádřit podobně jako u vztahu (11.36), tj.

$$\frac{N_{0\mathrm{P}}}{N_{0\mathrm{A}}N_{0\mathrm{B}}} = \mathrm{e}^{-\beta[E_{0\mathrm{P}}-(E_{0\mathrm{A}}+E_{0\mathrm{B}})]} = \mathrm{e}^{-\beta\Delta E}, \tag{11.39}$$

kde ΔE je rozdíl energií produktů a reaktantů v základních stavech, jak je ukázáno na obr. 11.4. Rovnovážnou konstantu pak můžeme psát ve tvaru

$$K = \frac{Q_{\mathrm{P}}}{Q_{\mathrm{A}}Q_{\mathrm{B}}} N_{\mathrm{AV}} V \mathrm{e}^{-\beta\Delta E}. \tag{11.40}$$



Obr. 11.4: Náčrt závislosti energie na reakční koordinátě pro reakci A + B $\longrightarrow$ P s vyznačením energetického rozdílu základních stavů systémů A+B a P.

11.4 Teorie tranzitního stavu

Odlišným přístupem k získání rychlostní konstanty, než jakým je srážková teorie, je **teorie tranzitního stavu**, či také nazývána **teorie aktivovaného komplexu** nebo **teorie absolutních reakčních rychlostí**.

Předpokládejme reakci dvou výchozích látek A a B, které spolu reagují za vytvoření tranzitního stavu $[\mathrm{A}\cdots\mathrm{B}]^{\#}$, který dál přechází v produkty.

$$\mathrm{A{+}B} \overset{K}{\rightleftharpoons} [\mathrm{A}\cdots\mathrm{B}]^{\#} \overset{\nu^{\#}}{\longrightarrow} \mathrm{P}$$

Předpokládejme dále, že produkty se již zpátky nemohou navracet do stavu výchozích látek. Konečně zaveďme ještě jeden předpoklad, a to, že reaktanty jsou s tranzitním stavem v rovnováze, přičemž tato rovnováha je „čas od času“ narušena rozpadem tranzitního stavu na produkt(y). Rychlostní konstanta rozpadu tranzitního stavu je zde značena $\nu^{\#}$, a to proto, že má rozměr frekvence (s^{-1}) a je též shodná s frekvencí té vibrace tranzitního stavu, která vede k rozpadu na produkty.

Rychlost chemické reakce vyjádříme jako přírůstek koncentrace produktu

$$v = \frac{\mathrm{d}[P]}{\mathrm{d}t} = \nu^{\#}[\mathrm{A}\cdots\mathrm{B}]^{\#} = \nu^{\#}K[\mathrm{A}][\mathrm{B}], \tag{11.41}$$

kde jsme využili rovnovážné konstanty K. Frekvence $\nu^{\#}$ je ta jediná, která souvisí se zápornou druhou derivací PES, tj. je to ta jediná komplexní. Z rychlostí rovnice je vidět, že tvar rychlostí konstanty je

$$k = \nu^{\#}K. \tag{11.42}$$

Vyjádřeme si rovnovážnou konstantu pomocí partičních funkcí výchozích látek a tranzitního stavu jako ve vztahu (11.27), tj.

$$K = \frac{Q_{[\mathrm{A}\cdots\mathrm{B}]^\#}}{Q_\mathrm{A} Q_\mathrm{B}} N_\mathrm{AV} V \mathrm{e}^{-\frac{E_A}{k_B T}}. \tag{11.43}$$

Partiční funkce tranzitního stavu je jako každá jiná součinem translační, rotační, vibrační a elektronové partiční funkce. Zaměřme se na tu vibrační, a to přímo tranzitního stavu. Jelikož má molekula tranzitního stavu obecně $3N-6$ vibračních stupňů volnosti, je vibrační partiční funkce také součinem $3N-6$ dílčích vibračních partičních funkcí jednotlivých vibrací

$$q_\mathrm{vib} = \prod_{i=1}^{3N-6} q_{\mathrm{vib},i} = \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{h\nu_i}{2k_B T}} - \mathrm{e}^{-\frac{h\nu_i}{2k_B T}}}, \tag{11.44}$$

v čemž ν_i je frekvence i-tého vibračního módu. Ze všech vibrací si vyberme vibrační mód vedoucí k produktům s frekvencí $\nu^\#$, označme tuto partiční funkci $q^\#_\mathrm{vib}$, a zbytek celé partiční funkce tranzitního stavu (včetně translačních, rotačních a elektronových příspěvků) označme $Q_{[\mathrm{A}\cdots\mathrm{B}]^\#-1}$, tj.

$$Q_{[\mathrm{A}\cdots\mathrm{B}]^\#} = q^\#_\mathrm{vib} \cdot Q_{[\mathrm{A}\cdots\mathrm{B}]^\#-1}. \tag{11.45}$$

Budeme-li předpokládat, že frekvence této význačné vibrace bude nízká, lze partiční funkci aproximovat vztahem (11.34)

$$q^\#_\mathrm{vib} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu^\#}{2k_B T}} - e^{-\frac{h\nu^\#}{2k_B T}}} \approx \frac{k_B T}{h\nu^\#}. \tag{11.46}$$

Dosadíme-li nyní do výrazu rovnovážné konstanty (11.27) a posléze do vztahu pro rychlostní konstantu (11.42) a upravíme, získáme postupně

$$\begin{aligned} k &= \nu^\# K = \nu^\# \frac{Q_{[\mathrm{A}\cdots\mathrm{B}]^\#}}{Q_\mathrm{A} Q_\mathrm{B}} N_\mathrm{AV} V \mathrm{e}^{-\frac{E_\mathrm{A}}{k_\mathrm{B} T}} \\ &= \nu^\# \frac{q^\#_\mathrm{vib} Q_{[\mathrm{A}\cdots\mathrm{B}]^\#-1}}{Q_\mathrm{A} Q_\mathrm{B}} N_\mathrm{AV} V \mathrm{e}^{-\frac{E_\mathrm{A}}{k_\mathrm{B} T}} = \nu^\# \frac{k_\mathrm{B} T}{h\nu^\#} \frac{Q_{[\mathrm{A}\cdots\mathrm{B}]^\#-1}}{Q_\mathrm{A} Q_\mathrm{B}} N_\mathrm{AV} V \mathrm{e}^{-\frac{E_\mathrm{A}}{k_\mathrm{B} T}} \\ &= \frac{k_\mathrm{B} T}{h} \frac{Q_{[\mathrm{A}\cdots\mathrm{B}]^\#-1}}{Q_\mathrm{A} Q_\mathrm{B}} N_\mathrm{AV} V \mathrm{e}^{-\frac{E_\mathrm{A}}{k_\mathrm{B} T}} \\ &= \frac{k_\mathrm{B} T}{h} K^\#, \end{aligned} \tag{11.47}$$

v němž jsme jako $K^\#$ označili rovnovážnou konstantu vzniku tranzitního stavu ochuzenou o jednu vibrační partiční funkci. Získaný vztah

$$\boxed{k = \frac{k_\mathrm{B} T}{h} K^\#} \tag{11.48}$$

se nazývá **Eyringova** či též **Eyringova–Polanyiho rovnice**.

S vyžitím termodynamického vztahu pro rovnovážnou konstantu pomocí aktivační Gibbsovy energie $\Delta G^\#$ (která v sobě neobsahuje onen jeden vibrační stupeň volnosti) rovnice přejde na tvar

$$k = \frac{k_\mathrm{B} T}{h} \mathrm{e}^{-\frac{\Delta G^\#}{k_\mathrm{B} T}}. \tag{11.49}$$

Teto tvar je dosti podobný tvaru Arrheniovu až na drobné odlišnosti. Aktivační Gibbsova energie $\Delta G^\#$ je rozdíl Gibbsových energií tranzitního stavu a výchozích látek a lze ji určit pomocí kvantově-mechanických výpočtů. A jelikož v sobě partiční funkce (a tedy i Gibbsova energie) obsahují informace o strukturách jednotlivých látek, je v této rovnici implicitně zahrnut i stérický faktor.

Zkusme si nyní pomocí Eyringovy rovnice vyjádřit rychlostní konstantu pro reakci dvou tuhých koulí A a B za vzniku produktů P, tj.

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

Je to stejný model, z jakého jsme vyšli při odvození rychlostní konstanty ve srážkové teorii. Podívejme se, jaký výsledek nám nyní dá teorie tranzitního stavu.

Naším cílem je tedy vyjádřit vztah (11.48) pro výše popsaný systém tuhých koulí A a B. Rovnovážnou konstantu rozepíšeme jako v rovnici (11.47)

$$k = \frac{k_\mathrm{B}T}{h}\frac{Q_{[\mathrm{A}\cdots\mathrm{B}]^\#-1}}{Q_\mathrm{A}Q_\mathrm{B}}N_\mathrm{AV}V\mathrm{e}^{-\frac{E_\mathrm{A}}{k_\mathrm{B}T}}. \tag{11.50}$$

Jelikož molekuly látky A a B jsou koule, mají jen translační stupně volnosti, a jejich partiční funkce tedy jsou (s využitím tabulky 11.2)

$$\begin{aligned} Q_\mathrm{A} &= q^3_{\mathrm{tr,A}} = \frac{(2\pi m_\mathrm{A}k_\mathrm{B}T)^{3/2}}{h^3}V, \\ Q_\mathrm{B} &= q^3_{\mathrm{tr,B}} = \frac{(2\pi m_\mathrm{B}k_\mathrm{B}T)^{3/2}}{h^3}V. \end{aligned} \tag{11.51}$$

Tranzitní stav má též tři translační stupně volnosti, avšak k tomu ještě dva rotační a jeden vibrační. Jelikož však určujeme partiční funkci $Q_{[\mathrm{A}\cdots\mathrm{B}]^\#-1}$, která je právě o jeden (reaktivní) vibrační stupeň volnosti ochuzena, vibrační partiční funkci nebudeme počítat. Získáme tedy

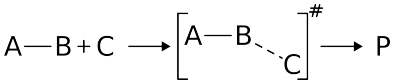
$$Q_{[\mathrm{A}\cdots\mathrm{B}]^\#-1} = q^3_{\mathrm{tr},[\mathrm{A}\cdots\mathrm{B}]^\#}q^2_{\mathrm{rot},[\mathrm{A}\cdots\mathrm{B}]^\#} = \frac{(2\pi(m_\mathrm{A}+m_\mathrm{B})k_\mathrm{B}T)^{3/2}}{h^3}V\frac{8\pi^2 I k_\mathrm{B}T}{\sigma h^2}. \tag{11.52}$$

Za moment setrvačnosti dosadíme $I = \mu_\mathrm{AB}r^2_\mathrm{AB}$ a za číslo symetrie $\sigma = 1$. Když vše pak dosadíme do vztahu (11.50), dostaneme

$$k = \pi r^2_\mathrm{AB}N_\mathrm{AV}\sqrt{\frac{8k_\mathrm{B}T}{\pi\mu_\mathrm{AB}}}\mathrm{e}^{-\frac{E_\mathrm{A}}{k_\mathrm{B}T}}, \tag{11.53}$$

což je přesně vztah pro rychlostní konstantu ze srážkové teorie (11.3). Za předpokladu reakce dvou tuhých koulí nám tedy teorie tranzitního stavu dá výsledek shodný se srážkovou teorií.

Jak jsme řekli výše, rychlostní konstanta z teorie tranzitního stavu má v sobě zahrnutý stérický faktor. Toho můžeme využít a stérický faktor odhadnout. Zkusme to pro reakci lineární molekuly A–B a tuhé koule C, přičemž budeme uvažovat nelineární tranzitní stav podle schématu



Odvodíme rychlostní konstantu z teorie tranzitního stavu k_TS a ze srážkové teorie k_ST a stérický faktor bude v souladu s rovnicí (11.18) podíl $P_\mathrm{S} = \frac{k_\mathrm{TS}}{k_\mathrm{ST}}$.

Nejprve tedy teorie tranzitního stavu. Rychlostní konstanta bude mít tvar

$$k_\mathrm{TS} = \frac{k_\mathrm{B}T}{h}\frac{Q_\mathrm{ABC}}{Q_\mathrm{AB}Q_\mathrm{C}}N_\mathrm{AV}V\mathrm{e}^{-E_\mathrm{A}/k_\mathrm{B}T}, \tag{11.54}$$

kde jednotlivé partiční funkce Q_AB, Q_C, Q_ABC jsou partiční funkce reaktantů A–B, C a tranzitního stavu. Reaktant A–B má tři translační stupně volnosti, dva rotační a jeden vibrační; jeho partiční funkce tak bude

$$Q_\mathrm{AB} = q^3_\mathrm{tr}q^2_\mathrm{rot}q^1_\mathrm{vib} \tag{11.55}$$

(nebudeme jednotlivé partikulární partiční funkce q rozlišovat pro látky A–B, C a tranzitní stav, neboť budou řádově podobné a nám se jedná o řádový odhad). Reaktant C je tuhá koule s pouze třemi translačními stupni volnosti, tedy

$$Q_{\mathrm{C}} = q_{\mathrm{tr}}^3. \tag{11.56}$$

Konečně, tranzitní stav má stupně volnosti: tři translační, tři rotační (nelineární systém) a tři vibrační, ale jeden vibrační stupeň volnosti vyjmeme, tedy získáme

$$Q_{\mathrm{ABC}} = q_{\mathrm{tr}}^3 q_{\mathrm{rot}}^3 q_{\mathrm{vib}}^2. \tag{11.57}$$

Rychlostní konstanta z teorie tranzitního stavu tedy je

$$\begin{aligned} k_{\mathrm{TS}} &= \frac{k_{\mathrm{B}}T}{h} \frac{q_{\mathrm{tr}}^3 q_{\mathrm{rot}}^3 q_{\mathrm{vib}}^2}{q_{\mathrm{tr}}^6 q_{\mathrm{rot}}^2 q_{\mathrm{vib}}} N_{\mathrm{AV}} V \mathrm{e}^{-E_{\mathrm{A}}/k_{\mathrm{B}}T} \\ &= \frac{k_{\mathrm{B}}T}{h} \frac{q_{\mathrm{rot}} q_{\mathrm{vib}}}{q_{\mathrm{tr}}^3} N_{\mathrm{AV}} V \mathrm{e}^{-E_{\mathrm{A}}/k_{\mathrm{B}}T}. \end{aligned} \tag{11.58}$$

Nyní z hlediska srážkové teorie. V souladu se srážkovou teorií bude lineární reaktant A–B vystupovat jako tuhá koule. Budeme ho zde značit $\overline{\mathrm{A}}$, a reakce tak bude reakcí dvou tuhých koulí

$$\overline{\mathrm{A}} + \mathrm{C} \longrightarrow \left[\overline{\mathrm{A}} \cdots \mathrm{C}\right]^{\#} \longrightarrow \mathrm{P}.$$

Rychlostní konstantu odvodíme podobně jako v případě teorie tranzitního stavu, jelikož se v případě tuhých koulí rovnají (jak jsme viděli výše) a umožní nám to výslednou rychlostní konstantu k_{ST} přímo porovnat s rychlostní konstantou k_{TS}. Jednotlivé partiční funkce tedy budou

$$\begin{aligned} Q_{\overline{\mathrm{A}}} &= q_{\mathrm{tr}}^3, \\ Q_{\mathrm{C}} &= q_{\mathrm{tr}}^3, \\ Q_{\overline{\mathrm{A}}\mathrm{C}} &= q_{\mathrm{tr}}^3 q_{\mathrm{rot}}^2. \end{aligned} \tag{11.59}$$

Dosadíme do vztahu pro rychlostní konstantu

$$\begin{aligned} k_{\mathrm{ST}} &= \frac{k_{\mathrm{B}}T}{h} \frac{Q_{\overline{\mathrm{A}}\mathrm{C}}}{Q_{\overline{\mathrm{A}}} Q_{\mathrm{C}}} N_{\mathrm{AV}} V \mathrm{e}^{-E_{\mathrm{A}}/k_{\mathrm{B}}T} \\ &= \frac{k_{\mathrm{B}}T}{h} \frac{q_{\mathrm{rot}}^2}{q_{\mathrm{tr}}^3} N_{\mathrm{AV}} V \mathrm{e}^{-E_{\mathrm{A}}/k_{\mathrm{B}}T}. \end{aligned} \tag{11.60}$$

Pro stérický faktor tedy bude platit

$$\begin{aligned} P_{\mathrm{S}} &= \frac{k_{\mathrm{TS}}}{k_{\mathrm{ST}}} \\ &= \frac{\frac{k_{\mathrm{B}}T}{h} \frac{q_{\mathrm{rot}} q_{\mathrm{vib}}}{q_{\mathrm{tr}}^3} N_{\mathrm{AV}} V \mathrm{e}^{-E_{\mathrm{A}}/k_{\mathrm{B}}T}}{\frac{k_{\mathrm{B}}T}{h} \frac{q_{\mathrm{rot}}^2}{q_{\mathrm{tr}}^3} N_{\mathrm{AV}} V \mathrm{e}^{-E_{\mathrm{A}}/k_{\mathrm{B}}T}} \\ &= \frac{q_{\mathrm{vib}}}{q_{\mathrm{rot}}}. \end{aligned} \tag{11.61}$$

S přihlédnutím do tabulky 11.2 uvažujme pro partiční funkci q_{vib} hodnotu řádově 10 a pro partiční funkci q_{rot} (pro lineární molekulu) hodnotu řádově 10^3 a dosaďme

$$P_{\mathrm{S}} = \frac{q_{\mathrm{vib}}}{q_{\mathrm{rot}}} \approx 10^{-2}. \tag{11.62}$$

Pro reakci lineární molekuly A–B s kulovou molekulou C jsme tak odhadli stérický faktor o řádu 10^{-2}. Pro tranzitní stav lineární molekuly bychom ovšem nalezli obdobným způsobem hodnotu o řádu 10^{-2}.

11.5 Simulace chemických reakcí: metoda molekulové dynamiky a klasická teorie rozptylu

Přímou cestu k teoretickým výpočtům rychlostních konstant představují molekulárně-dynamické simulace. Reakci

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

můžeme simulovat tak, že každou z reagujících částic popíšeme pomocí jejích souřadnic a rychlostí (resp. hybností) a sledujeme časový vývoj těchto veličin. K popisu tohoto vývoje lze použít Newtonovy rovnice, např. pro částici A bychom napsali

$$\frac{\mathrm{d}^2\vec{r}_\mathrm{A}(t)}{\mathrm{d}t^2} = \frac{\vec{F}_\mathrm{A}(t)}{m_\mathrm{A}}$$

kde $\vec{F}_\mathrm{A}(t)$ je síla, která v daném čase působí na částici A (o hmotnosti m_A). Z matematického hlediska představuje takto formulovaný problém soustavu tří obyčejných diferenciálních rovnic 2. řádu (pro tři prostorové souřadnice), k jejímuž jednoznačnému řešení potřebujeme šest počátečních podmínek. Těmi jsou obvykle souřadnice a rychlosti částice A v čase $t = 0$ ($\vec{r}_{\mathrm{A}0}, \vec{v}_{\mathrm{A}0}$)

$$\vec{r}_\mathrm{A}(t=0) = \vec{r}_{\mathrm{A}0}$$
$$\frac{\mathrm{d}\vec{r}_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t}(t=0) = \vec{v}_{\mathrm{A}0}$$

Řešením uvedené soustavy rovnic je časový vývoj souřadnic a rychlostí částice A $\vec{r}_\mathrm{A}(t), \vec{v}_\mathrm{A}(t)$. V praxi tyto funkce nevyjadřujeme v analytickém tvaru, ale jako sady diskrétních hodnot v časech t_i (tzv. trajektorie), které získáme numerickým řešením příslušných diferenciálních rovnic. Při samotné simulaci chemické reakce tak začneme s určitou počáteční konfigurací (počátečními souřadnicemi a rychlostmi všech částic) a trajektorie získáme integrací s vhodně zvoleným časovým krokem $\Delta t = t_{i+1} - t_i$. Opakováním simulací s různou volbou počátečních podmínek získáme sérii trajektorií, jejímž zpracováním můžeme získat rychlostní konstanty studované reakce (např. na základě klasické teorie rozptylu, viz níže).

K aplikaci popsaného postupu potřebujeme vhodně popsat síly $\vec{F}_i(t)$, které v daném okamžiku působí na jednotlivé částice (např. pro reakci výše i = A, B, R, S). Tyto síly získáváme derivací výrazu pro potenciální energii U, která je obecně (složitou) funkcí všech souřadnic ($U = U(\vec{r}^N)$)

$$\vec{f}_i = -\frac{\partial \Delta U(\vec{r}^N)}{\partial \vec{r}_i}$$

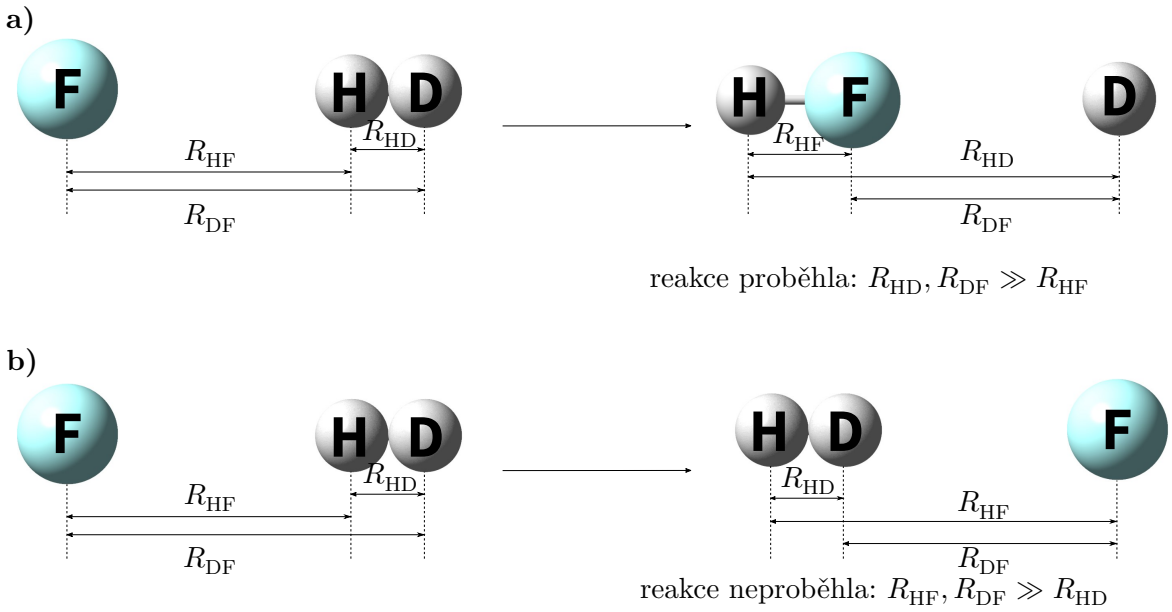
Pro simulaci chemické reakce tak potřebujeme znát výraz $U(\vec{r}^N)$. Z předchozích kapitol víme, že tento výraz je vlastně hyperplochou potenciální energie, kterou můžeme získat kvantově-chemickými metodami.[2] Potíž je v tom, že i pro nevelké molekuly jsou takové výpočty extrémně náročné. Pro výpočty metodou „plně kvantové“ dynamiky se tak prakticky omezujeme jen na popis souřadnic zodpovědných za samotnou chemickou reakci (např. délka rozpadající se vazby). Při simulacích rozsáhlejších molekulárních systémů se výraz $U = U(\vec{r}^N)$ často aproximuje součtem vazebných a nevazebných interakcí popsaných na základě vlastností jednotlivých molekul (tzv. silové pole). Tyto přibližné přístupy však zpravidla nejsou schopny popsat vznik a zánik chemické vazby, samy o sobě tedy bohužel neposkytují cestu k výpočtu rychlostních konstant.

[2] Chemické reakce mohou probíhat také v excitovaných stavech, kdy si nevystačíme s jedinou hyperplochou potenciální energie (základního stavu), ale potřebujeme také hyperplochy popisující stavy excitované.

Příkladem využití molekulárně-dynamických simulací k výpočtu rychlostních konstant je využití klasické teorie rozptylu. Uvažujme reakci atomu F s dvouatomovou molekulou HD vedoucí ke vzniku dvouatomové molekuly FH a atomu D

$$\mathrm{F} + \mathrm{HD} \longrightarrow \mathrm{HF} + \mathrm{D}$$

Na počátku simulace se atom F nachází ve značné vzdálenosti od molekuly HD, tj. pltí $R_{\mathrm{HF}}, R_{\mathrm{DF}} \gg R_{\mathrm{HD}}$. Výsledkem simulace je trajektorie, tj. časový vývoj souřadnic jednotlivých částic. Z těchto souřadnic můžeme vypočítat vzdálenosti $R_{\mathrm{HF}}, R_{\mathrm{DF}}, R_{\mathrm{HD}}$ v každém kroku simulace. Podle jejich hodnot na konci simulace pak můžeme rozhodnout, jestli k chemické reakci došlo, nebo ne. Pokud k reakci došlo (Obr. 11.5a), pak budou vzdálenosti $R_{\mathrm{HD}}, R_{\mathrm{DF}}$ výrazně větší než R_{HF}. Naopak, pokud na konci simulace platí $R_{\mathrm{HF}}, R_{\mathrm{DF}} \gg R_{\mathrm{HD}}$, pak k chemické reakci nedošlo (Obr. 11.5b).



Obr. 11.5: Dva možné výsledky simulace chemické reakce $\mathrm{F} + \mathrm{HD} \longrightarrow \mathrm{HF} + \mathrm{D}$: a) chemická reakce proběhla ($R_{\mathrm{HD}}, R_{\mathrm{DF}} \gg R_{\mathrm{HF}}$), b) chemická reakce neproběhla ($R_{\mathrm{HF}}, R_{\mathrm{DF}} \gg R_{\mathrm{HD}}$).

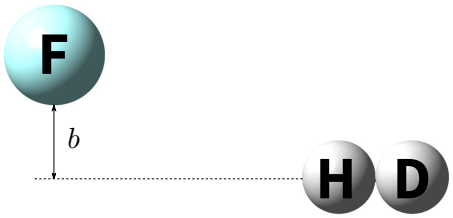
Pokud provedeme sérii takových simulací (celkový počet označme N_{celk}) s různými počátečními podmínkami, pak v části z nich k chemické reakci dojde (označme N_{reakce}) a v části nikoli. Podíl trajektorií, v nichž k reakci došlo, je tak odhadem pravděpodobnosti (jejíž přesnou hodnotu bychom získali s nekonečným počtem trajektorií)

$$P_{\mathrm{reakce}} = \lim_{N_{\mathrm{celk}} \to \infty} \frac{N_{\mathrm{reakce}}}{N_{\mathrm{celk}}} \tag{11.63}$$

Z takto získané pravděpodobnosti P_{reakce} můžeme nyní získat tzv. účinný průřez σ a z něj také rychlostní konstantu reakce $\mathrm{F} + \mathrm{HD}$. Potřebujeme pouze vytvořit vhodnou sadu počátečních konfigurací. Tyto konfigurace se v našem případě budou lišit vzájemnou rychlostí v atomu F a molekuly HD a tzv. srážkovým parametrem b (vzdálenost F od přímky určené molekulou HD).

Nejprve proto provedeme sérii simulací s různými hodnotami b a konstantní hodnotou v. Při velkých hodnotách b budou pravděpodobnosti $P(b)$ s hodnotu b klesat, neboť atom F bude od molekuly HD létat příliš daleko na to, aby mohlo k chemické reakci dojít. Nad určitou hodnotou srážkového parametru b_{max} tedy bude pravděpodobnost chemické reakce nulová. Účinný průřez pro reakci $\mathrm{F} + \mathrm{HD}$ při vzájemné rychlosti v vypočteme vztahem

$$\sigma(v) = 2\pi \int_0^{b_{\mathrm{max}}} P_{\mathrm{reakce}}(v, b) b \, \mathrm{d}b$$



Obr. 11.6: Srážkový parametr b je dán kolmou vzdáleností atomu F od přímky určené molekulou HD.

přičemž pravděpodobnosti $P_{\text{reakce}}(v, b)$ odhadneme pomocí vztahu (11.63). Rychlostní konstantu reakce F + HD pak získáme dosazením účinného průřezu σ do vztahů získaných ze srážkové teorie (viz sekci 11.2).

12 Teorie chemické kinetiky v roztocích

Teoretické techniky popsané v kapitole 11 byly odvozeny za předpokladu, že se jedná o reakce v plynné fázi – v našich úvahách nevystupovala interakce s rozpouštědlem ani jiné mezimolekulové interakce kromě těch vedoucích k reakci. Situace v roztoku je však zcela odlišná. Mezimolekulové interakce hrají významnou roli, v roztoku v podstatě neexistuje izolovaná molekula, jinými slovy molekuly spolu vytváří nevazebnými interakcemi vázané molekulové komplexy a závisí na množství a síle oněch interakcí, jak moc pevné tyto komplexy jsou.

Má-li tedy dojít k reakci, musí se k sobě nejprve reaktanty A a B dostat, „probojovat“. Na rozdíl od reakcí v plynné fázi, v roztoku nepozorujeme rovnoměrný pohyb až do srážky, ale reaktanty se pohybují náhodně, Brownovým pohybem. Když se k sobě dostanou, dochází nejprve ke vzniku tzv. **difúzního páru**, kdy jsou spolu molekuly A a B svázány nevazebnými interakcemi. Jsou-li následně splněny předpoklady pro reakci (jako dostatečná energie, vhodná orientace apod.), může se komplex reaktantů přeměnit na produkt. Tyto děje můžeme popsat kinetickým schématem

$$\mathrm{A\,(sol)} + \mathrm{B\,(sol)} \underset{\mathrm{k_{-D}}}{\overset{\mathrm{k_D}}{\rightleftharpoons}} [\mathrm{A-B}](\mathrm{sol}) \xrightarrow{\mathrm{k}_r} \mathrm{P\,(sol)}, \tag{12.1}$$

kde (sol) značí, že se jedná o rozpuštěné molekuly obklopené molekulami rozpouštědla, k_D a $k_{-\mathrm{D}}$ značí rychlostní konstanty vzniku a rozpadu difúzního páru a k_r značí rychlostní konstantu samotné (monomolekulární) elementární reakce, kde produkt vzniká z blízko stojících komplexů reaktantů. Zpracujme nyní toto schéma metodami chemické kinetiky. Rychlost reakce je dána jako rychlost vzniku produktu

$$v = \frac{\mathrm{d}[P]}{\mathrm{d}t} = k_r[\mathrm{A-B}]. \tag{12.2}$$

U difúzního páru předpokládejme, že se jedná o nestabilní komplex, který se buď zpátky rozpadne nebo proběhne reakce. Můžeme pak pro něj uvažovat aproximaci stacionárního stavu

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A-B}]}{\mathrm{d}t} = k_\mathrm{D}[\mathrm{A}][\mathrm{B}] - k_{-\mathrm{D}}[\mathrm{A-B}] - k_r[\mathrm{A-B}] \approx 0, \tag{12.3}$$

z čehož můžeme vyjádřit koncentraci difúzního páru a dosadit do rychlostní rovnice

$$v = \frac{k_r k_\mathrm{D}}{k_{-\mathrm{D}} + k_r}[\mathrm{A}][\mathrm{B}]. \tag{12.4}$$

Nyní můžeme porovnat rychlostní konstanty zániku difúzního páru způsobeného buď rozpadem na reaktanty, nebo reakcí na produkty. V případě, že je rychlost reakce mnohem vyšší, než rychlost rozpadu na reaktanty, tedy že $k_r \gg k_{-\mathrm{D}}$, přejde rychlostní rovnice na tvar

$$v = k_\mathrm{D}[\mathrm{A}][\mathrm{B}], \tag{12.5}$$

tedy rychlostní konstanta reakce je rychlostní konstantou vzniku difúzního páru, což je tedy rychlost určujícím krokem. Samotná reakce pak proběhne relativně velmi rychle a prakticky se proto nesetkáme s rozpadem difúzního páru. Mluvíme pak o **difúzně řízené reakci**, což je nejrychlejší typ reakce, se kterým se setkáváme.

Naopak pokud je samotný chemický děj pomalý a je velká šance, že se difúzní pár rozpadne, tedy že $k_r \ll k_{-\mathrm{D}}$, přejde rychlostní rovnice na tvar

$$v = k_r \frac{k_\mathrm{D}}{k_{-\mathrm{D}}}[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = k_r K_\mathrm{D}[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = k_r[\mathrm{A}-\mathrm{B}]_\mathrm{eq}, \tag{12.6}$$

v němž K_D značí rovnovážnou konstantu vzniku difúzního páru a $[\mathrm{A}-\mathrm{B}]_\mathrm{eq}$ je rovnovážná koncentrace difúzního páru. Vidíme, že rychlost je naopak než v předchozím případě řízena rychlostní konstantou chemické reakce, mluvíme tedy o **chemicky řízených reakcích**.

12.1 Difúzně řízené reakce

Difúzně řízené reakce jsou velmi rychlé reakce, jelikož samotná chemická reakce je natolik rychlá, že celková rychlost je limitována „jen“ difúzí. Difúznímu pohybu rozumíme dobře, můžeme tedy určit či alespoň odhadnout rychlostní konstantu vzniku difúzního páru z vlastností reagujících částic a vlastností roztoků. Níže představená teorie byla Smoluchowským původně použita pro modelování rychlosti růstu koloidních částic, či jak bychom dnes řekli nanočástic.

Rychlost určujícím krokem je u difúzně řízených reakcí vznik difúzního páru. Předpokládejme pak, že jakmile se částice potkají, proběhne reakce. Musíme tedy určit, jaká je rychlost vzniku difúzního páru.

Reagující molekuly (A, B) si můžeme v prvním přiblížení představit jako tuhé koule o poloměrech $r_\mathrm{A}, r_\mathrm{B}$. Vezměme si 1 molekulu látky B v roztoku molekul látky A. Všechny molekuly se pohybují náhodně, ale jakmile se molekula A „chytne“ molekuly B, už tam zůstane a dle předpokladu zreaguje. Čím blíže k molekule B se nacházíme, tím vyšší je pravděpodobnost, že se molekula A „chytne“, a to také tedy znamená, že statisticky koncentrace molekul látky A směrem blíže k molekule látky B klesá. V boxu níže odvodíme, že pokles koncentrace látky A se vzdáleností r od středu molekuly B můžeme popsat rovnicí

$$c_\mathrm{A} = c_{\mathrm{A},\infty}\left(1 - \frac{r_\mathrm{AB}}{r}\right)$$

kde $c_{\mathrm{A},\infty}$ je koncentrace látky A v „nekonečné“ vzdálenosti od molekuly B, tj. makroskopická koncentrace látky A v roztoku. Z dalších úvah (viz box níže) pak vyplyne, že rychlostní konstanta vzniku difúzního páru závisí na poloměrech částic A, B vztahem

$$k_\mathrm{D} = \frac{2}{3}\frac{RT}{\eta}\frac{(r_\mathrm{A}+r_\mathrm{B})^2}{r_\mathrm{A}r_\mathrm{B}}$$

Pokud nyní budeme předpokládat, že molekuly jsou zhruba podobně velké, tj. že $r_\mathrm{A} \approx r_\mathrm{B}$, zjednoduší se vztah na

$$k_\mathrm{D} = \frac{8RT}{3\eta}, \tag{12.7}$$

což je, uvědomíme-li si, že se jedná o rychlostní konstantu difúzně řízeného chemického děje, velmi pozoruhodné – pro určení rychlosti reakce stačí znát pouze viskozitu rozpouštědla.

Odvození: Rychlost vzniku difúzního páru

(i) *Závislost koncentrace látky A v okolí molekuly B: formulace difúzní rovnice*
Gradient koncentrace látky A v okolí molekuly B je podle I. Fickova zákona spojen s tokem látky A

$$J_\mathrm{A} = -D_\mathrm{A}\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}r}, \tag{12.8}$$

kde r je vzdálenost od středu molekuly B, J_A je tok látky A a D_A je difúzní koeficient. Jelikož ihned po kontaktu molekul A a B dojde k reakci a tudíž přeměně látky A, je tento tok zároveň rychlostí úbytku jejího látkového množství normovaný na jednotkovou plochu (zde koule o poloměru r).
Jaký je však gradient koncentrace? K tomu nám poslouží II. Fickův zákon, tedy že

$$D_\mathrm{A}\Delta c_\mathrm{A} = \frac{\partial c_\mathrm{A}}{\partial t}, \tag{12.9}$$

v němž Δ značí Laplaceův operátor. Ve stacionárním stavu, který předpokládáme, je časová derivace nulová, tudíž stačí vyřešit rovnici

$$\Delta c_\mathrm{A} = 0. \tag{12.10}$$

Jelikož řešíme problém se sférickou symetrií (jaká je koncentrace látky A „okolo“ molekuly B), bude záhodno vyjádřit Laplaceův operátor ve sférických souřadnicích, tj. v závislosti na vzdálenosti od molekuly B r a úhlech natočení vektoru $\vec{r}$ v prostoru θ a ϕ. Průběh koncentrace však na těchto úhlech nezávisí – je jedno, kterým směrem se od molekuly B díváme. Za těchto předpokladů můžeme vyjádřit působení Laplaceova operátoru na funkci c_A vztahem

$$\Delta c_\mathrm{A} = \frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}(c_\mathrm{A} r)$$

Difúzní rovnice se pak redukuje na

$$\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2\,(c_\mathrm{A} r)}{\mathrm{d}r^2} = 0. \tag{12.11}$$

(ii) *Závislost koncentrace látky A v okolí molekuly B: řešení difúzní rovnice*
Zaveďme nyní funkci $u(r)$ vztahem

$$u(r) = r c_\mathrm{A}(r)$$

Pro její druhou derivaci platí

$$u'' = r c_\mathrm{A}'' + 2c_\mathrm{A}'$$

Difuzní rovnici tak převedeme na tvar

$$c_\mathrm{A}'' + \frac{2}{r}c_\mathrm{A}' = 0$$

Substitucí $y = c_\mathrm{A}'$ nyní získáme obyčejnou diferenciální rovnici prvního řádu

$$y' + \frac{2}{r}y = 0$$

kterou můžeme řešit separací proměnných

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}y}{y} &= -\frac{2}{r}\mathrm{d}r\\ \ln|y| &= -2\ln|r| + C\\ y &= \frac{K}{r^2}\end{aligned}$$

Dosazením do vztahu pro substituci nyní získáme diferenciální rovnici pro $c_\mathrm{A}(r)$

$$c_\mathrm{A}' = \frac{K}{r^2}$$

kterou můžeme řešit přímou integrací

$$c_{\mathrm{A}}(r) = \int \frac{K}{r^2}\,\mathrm{d}r = -\frac{K}{r} + C$$

Nyní zavedeme okrajové podmínky $c_{\mathrm{A}}(r \to \infty) = c_{\mathrm{A},\infty}$ (zde je $c_{\mathrm{A},\infty}$ konstanta, je to „makroskopická“ koncentrace látky A v roztoku) a $c_{\mathrm{A}}(r_{\mathrm{AB}}) = 0$ (protože středy molekul se navzájem nemůžou přiblížit blíže, než je součet jejich poloměrů, předpokládáme-li tuhé koule; koncentrace je zde nulová, jelikož zde veškerá látka A zreagovala). Pro konstanty K, C tak získáme

$$c_{\mathrm{A}}(r \to \infty) = C = c_{\mathrm{A},\infty} \implies C = c_{\mathrm{A},\infty}$$
$$c_{\mathrm{A}}(r = r_{\mathrm{AB}}) = -\frac{K}{r_{\mathrm{AB}}} + c_{\mathrm{A},\infty} = 0 \implies K = r_{\mathrm{AB}} c_{\mathrm{A},\infty}$$

Hledané řešení má tedy tvar

$$c_{\mathrm{A}}(r) = c_{\mathrm{A},\infty}\left(1 - \frac{r_{\mathrm{AB}}}{r}\right).$$

(iii) *Výpočet rychlosti úbytku látky A*

Když získanou závislost $c_{\mathrm{A}}(r)$ dosadíme do I. Fickova zákona, získáme tok částic, tj. časovou změnu látkového množství látky A na jednotkovou plochu

$$J_{\mathrm{A}} = -D_{\mathrm{A}}\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}r} = -D_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{A},\infty}\frac{r_{\mathrm{AB}}}{r^2}$$

Vynásobením povrchem koule o poloměru r získáme vztah pro úbytek látkového množství látky A v okolí jedné částice B:

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = 4\pi r^2 \cdot J_{\mathrm{A}} = -4\pi r^2 D_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{A},\infty}\frac{r_{\mathrm{AB}}}{r^2} = -4\pi D_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{A},\infty} r_{\mathrm{AB}}. \tag{12.12}$$

Takto získaná rychlost úbytku látky A na čase je určena jen pro jednu molekulu B, tedy celkový úbytek získáme násobením počtem molekul B

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = -4\pi D_{\mathrm{AB}} r_{\mathrm{AB}} c_{\mathrm{A}} N_{\mathrm{B}}, \tag{12.13}$$

přičemž jsme zde ještě zaměnili jednak symbol $c_{\mathrm{A},\infty}$ za c_{A}, jelikož v kinetické rovnici značí totéž (zatímco při řešení Fickova zákona byl symbol c_{A} funkce závislá na vzdálenosti od molekuly B), a také symbol D_{A} za $D_{\mathrm{AB}} = D_{\mathrm{A}} + D_{\mathrm{B}}$, jelikož doposud jsme (mlčky) předpokládali, že molekula B stojí; pohybují se však obě molekuly a tento pohyb zahrneme (přibližně) přidáním jejího difúzního koeficientu. Po dalších úpravách dostáváme vztah

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = -4\pi D_{\mathrm{AB}} r_{\mathrm{AB}} N_{\mathrm{AV}} c_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{B}}, \tag{12.14}$$

z něhož lze již přímo vyjádřit rychlostní konstantu vzniku difúzního páru

$$k_{\mathrm{D}} = 4\pi D_{\mathrm{AB}} r_{\mathrm{AB}} N_{\mathrm{AV}}. \tag{12.15}$$

(iv) *Dosazení vztahu pro difúzní koeficient*

Difúzní koeficient $D_{\mathrm{AB}} = D_{\mathrm{A}} + D_{\mathrm{B}}$ můžeme dále vyjádřit Einsteinovou–Stokesovou rovnicí jako

$$D_i = \frac{k_{\mathrm{B}} T}{6\pi\eta r_i}, \tag{12.16}$$

v níž η je dynamická viskozita rozpouštědla. Dosazením do vztahu pro rychlostní konstantu získáme postupně

$$\begin{aligned} k_{\mathrm{D}} &= 4\pi N_{\mathrm{AV}}\left(r_{\mathrm{A}} + r_{\mathrm{B}}\right)\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{6\pi\eta r_{\mathrm{A}}} + \frac{k_{\mathrm{B}}T}{6\pi\eta r_{\mathrm{B}}}\right) \\ &= \frac{2}{3}\frac{RT}{\eta}\frac{\left(r_{\mathrm{A}} + r_{\mathrm{B}}\right)^2}{r_{\mathrm{A}} r_{\mathrm{B}}}. \end{aligned} \tag{12.17}$$

Difúzně řízené reakce a černé díry

Podobně jako vypadá profil koncentrace okolo reagující látky

$$c = c_\infty \left(1 - \frac{r_{\mathrm{AB}}}{r}\right), \tag{12.18}$$

tak je zakřivený časoprostor kolem černé díry

$$g = 1 - \frac{r_{\mathrm{S}}}{r}. \tag{12.19}$$

Funkce g je složka tzv. metrického tenzoru (který popisuje geometrii našeho časoprostoru), r je vzdálenost od středu černé díry a r_{S} je tzv. Schwarzschildův poloměr. Když se reagující částice A a B dostanou k sobě na vzdálenost r_{AB}, dojde k reakci a částice se opět od sebe již nedostanou. Stejně tak pokud se jakákoli částice dostane k černé díře na vzdálenost r_{S}, již se z černé díry dostat nedokáže.

12.2 Chemicky řízené reakce

U chemicky řízených reakcí je rychlost určujícím krokem přeměna difúzního páru na produkty, tzn. předpokládáme, že difúzního páru je „dostatek“ pro to, aby proběhla reakce. Rychlostní konstantu tohoto děje pak můžeme vyjádřit pomocí teorie tranzitního stavu (11.48)

$$k_r = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\#}{k_B T}}. \tag{12.20}$$

Aktivační parametry budou přitom záviset i na rozpouštědle, které alespoň přibližně můžeme modelovat jako dielektrické kontinuum.

Sledujme nyní reakci dvou nabitých částic, iontů o nábojových číslech z_{A} a z_{B}. S těmito typy reakcí se běžně setkáváme u redoxních dějů. Aktivační Gibbsovu energii si nyní můžeme rozdělit na příspěvek odpovídající nenabitým částicím ΔG^0 a příspěvek s coulombovským potenciálem

$$\Delta G^\# = \Delta G^0 + \frac{z_{\mathrm{A}} z_{\mathrm{B}} e^2}{4\pi\varepsilon_0 d_{\mathrm{AB}}} \frac{1}{\varepsilon_r}, \tag{12.21}$$

v němž je e elementární náboj, d_{AB} je vzdálenost iontů a ε_0 a ε_r jsou permitivita vakua a relativní permitivita daného rozpouštědla. Právě relativní permitivita je ta vlastnost rozpouštědla, která bude v těchto reakcí rozhodující, podobně jako viskozita u difúzně řízených reakcí.

Když dosadíme do Eyringovy rovnice, získáme po logaritmování

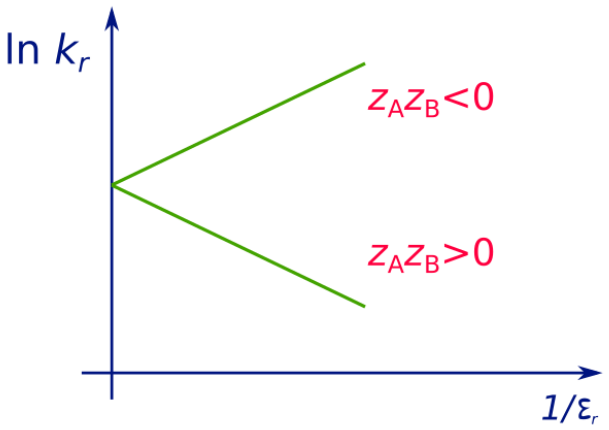
$$\ln k_r = \ln\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{h} e^{-\frac{\Delta G^0}{k_{\mathrm{B}}T}}\right) - \frac{z_{\mathrm{A}} z_{\mathrm{B}} e^2}{4\pi\varepsilon_0 d_{\mathrm{AB}} k_{\mathrm{B}} T} \frac{1}{\varepsilon_r}, \tag{12.22}$$

tedy lineární závislost logaritmu rychlostní konstanty na reciproké hodnotě relativní permitivity. O směrnici této přímky rozhodnou nábojová čísla:

(a) Pro souhlasně nabité ionty, $z_{\mathrm{A}} z_{\mathrm{B}} > 0$, bude rychlost reakce s permitivitou (a tedy polaritou) rozpouštědla růst. Polárnější rozpouštědlo totiž lépe odstíní interakci iontů, která reakci nepřeje.

(b) Pro nesouhlasně nabité ionty, $z_{\mathrm{A}} z_{\mathrm{B}} < 0$, bude rychlost reakce s permitivitou (a tedy polaritou) rozpouštědla klesat. Polárnější rozpouštědlo totiž lépe odstíní interakci iontů, která zde ovšem reakci přeje.

Obě závislosti jsou na naznačeny na obrázku 12.1. V místě, kde se závislosti protínají, tj. v bodě s nejvyšší relativní permitivitou, se reakce chová, jako by částice nebyly nabité – to proto, že rozpouštědlo o nekonečné permitivitě „dokonale“ obalí ionty a ty se pak už navenek „tváří“ jako bez náboje.



Obr. 12.1: Náčrt závislosti logaritmu rychlostní konstanty na reciproké hodnotě relativní permitivity rozpouštědla pro reakci dvou iontů A a B s nábojovými čísly z_A a z_B.

Jak poznat, že daná reakce probíhá s difúzním či chemickým řízením? Můžeme využít několika faktů – například toho, že difúzně řízená reakce závisí na viskozitě rozpouštědla – můžeme tak pro různá rozpouštědla monitorovat rychlost reakce a sledovat závislost na viskozitě. Můžeme také využít rozdílné teplotní závislosti – zatímco u chemicky řízených reakcí závisí rychlostní konstanta na teplotě exponenciálně, u difúzně řízených je to (zanedbáme-li teplotní závislost viskozity) lineární, tedy velmi odlišné chování.

13 Fotochemické a fotofyzikální děje

Kinetické myšlení nachází své uplatnění i při studiu dějů iniciovaných světelným zářením, při nichž může docházet k chemickým přeměnám, pak mluvíme o **fotochemii**, a nebo také nemusí, pak mluvíme o **fotofyzice**. Jak jsme již zmínili v kapitole 5 věnované měřením kinetických dat, fotochemické a fotofyzikální děje probíhají na nejkratších časových škálách, o kterých v chemii vůbec uvažujeme, tedy až v řádech jednotek femtosekund. Rychlostní konstanty takových dějů pak nabývají z pohledu tradiční organické či anorganické chemie obřích rozměrů a reakce řízené aktivační bariérou či frekvencí srážek s nimi mohou jen těžko soupeřit. Jelikož ale fotochemických a fotofyzikálních dějů je řada dlouhá asi jako za socialismu na pomeranče, není vždy jasné, které procesy se v molekule uskuteční a které budou již příliš pomalé. Kinetická data mají svůj zásadní význam právě při srovnávání rychlostí dějů a identifikování těch klíčových.

13.1 Foton a kvantový výtěžek

Společným jmenovatelem jak fotochemie, tak fotofyziky, je částice zprostředkovávající elektromagnetickou interakci zvaná **foton**. Její existenci navrhl v roce 1905 Albert Einstein pro vysvětlení fotoelektrického jevu. Nenazýval ji tehdy fotonem, s názvem přišel až Gilbert N. Lewis o jednadvacet let později. Einsteinovi přejal a rozvinul Planckovu myšlenku, že energie elektromagnetického záření je kvantována a šíří se v balíčcích (fotonech) o energii

$$E_\mathrm{f} = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \tag{13.1}$$

kde h je Planckova konstanta s hodnotou $6{,}626 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{J \cdot s}$ a c je rychlost světla rovna přibližně $2{,}99 \cdot 10^{8}\,\mathrm{m/s}$. Ze vzorce vidíme, že energie fotonů závisí pouze na vlnové délce λ, případně frekvenci jejich vlnění ν. Těmto energetickým balíčkům, neboli kvantům, pak přisoudil částicový charakter, který byl v té době v rozporu s obecným přesvědčením, že světlo má vlnový charakter. Představy charakteru světla se v historii dále vyvíjely s rozvojem kvantové mechaniky, což už je ale mimo rámec našeho textu o chemické kinetice. Pro zbytek výkladu si vystačíme s představou světla jako proudu částic o energii $h\nu$.

Albert Einstein se tak stal jedním z otců fotochemie, jeho pohled totiž umožnil pracovat se světlem jako s jakýmkoliv jiným reaktantem: pokud známe výkon světelného zdroje, stačí nám jej vydělit energií jednoho fotonu a dostaneme počet fotonů za jednotku času. Po Einsteinovi je tak pojmenován také jeden z fotochemických zákonů:

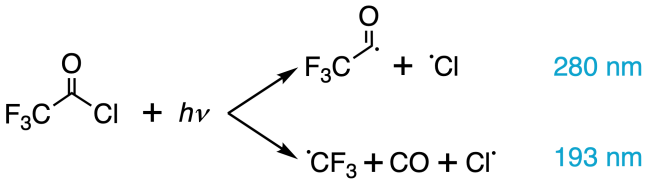
- **První zákon fotochemie**, známý jako *Grotthussův–Draperův zákon*, říká, že světlo musí být sloučeninou absorbováno, aby mohla proběhnout fotochemická reakce.
- **Druhý zákon fotochemie**, známý jako *Starkův–Einsteinův zákon*, říká, že na každý foton světla absorbovaný chemickým systémem je aktivována pouze jedna molekula pro následnou reakci.

Počátečním krokem fotochemických i fotofyzikálních dějů je tedy absorpce světla molekulou, při níž molekula pohltí foton a přejme jeho energii. Tím vzniká energeticky vybuzená (excitovaná) molekula s přebytkem energie, kterého se snaží zbavit. Koncept světla jakožto proudu částic nám umožňuje

nahlížet na absorpci jako na bimolekulární chemickou reakci, při níž foton „zreaguje“ s molekulou (M) za vzniku energeticky excitované molekuly (M^*)

$$M + h\nu \longrightarrow M^*$$

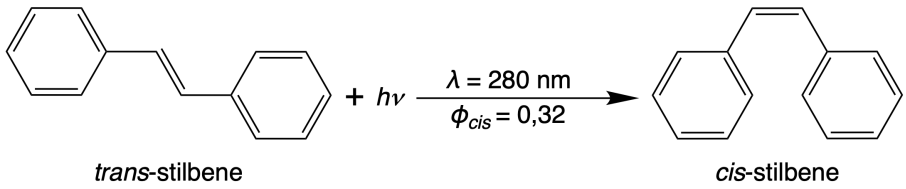
Foton v reakcích standardně označujeme vztahem pro jeho energii $h\nu$, čímž symbolizujeme, že foton funguje v reakcích čistě jako zdroj energie. Označením $h\nu$ navíc rozlišujeme fotony o různé frekvenci, respektive vlnové délce. Fotony o různé energie se totiž chovají jako „odlišné“ reaktanty, jelikož často indukují rozdílné reakce. Jedním příkladem za všechny může být fotochemie trifluoroacetyl chloridu, která je silně ovlivňována vlnovou délkou excitujícího záření. Závislost na energii záření je v mnoha případech zásadní, například při modelování odbourávání ozonu v atmosféře, kam se triflouroacetyl chlorid dostává z nové generace chladících plynů.



Stejně jako u klasických chemických reakcí nás i ve fotochemii zajímá účinnost probíhajících dějů dané tzv. výtěžkem. Zatímco u klasických chemických reakcí stanovujeme výtěžek reakce jako poměr vzniklého množství produktů vůči maximálnímu možnému množství produktů, které by se dalo z dostupných reaktantů vytvořit, u fotochemických reakcí pracujeme s modifikovanou verzí výtěžku zvanou kvantový výtěžek. **Kvantový výtěžek** je definován jako poměr počtu molekul podléhajících studovanému procesu (např. fotochemické reakci či fluorescenci) ku počtu absorbovaných fotonů:

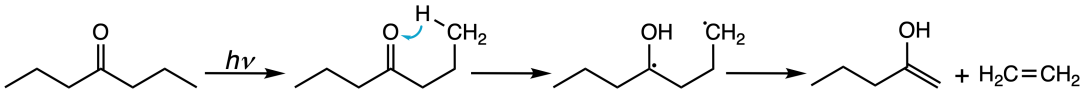
$$\phi_p = \frac{\text{počet molekul podléhající procesu } p}{\text{počet absorbovaných fotonů}} \tag{13.2}$$

Tato definice kvantového výtěžku nám udává míru, s jakou absorbovaný foton využit k danému procesu. Jako příklad si uveďme fotochemickou izomerizaci *trans*-stilbenu na *cis*-stilben, které v rozpouštědle hexanu odpovídá kvantový výtěžek 0,32 při vlnové délce fotonů 280 nm. To znamená, že na jeden absorbovaný foton *trans*-stilbene připadá 0,32 vzniknuvších molekul *cis*-stilbenu.



Příklad 13.1

Zadání: Heptan-4-on při ozáření UV světlem podléhá tzv. Norrishovu štěpení druhého typu, při němž dochází k zániku vazby vedle keto skupiny. Heptan-4-on byl v experimentu po dobu 100 vteřin ozářen UV zdrojem o vlnové délce 313 nm a výkonu 50 W. Poté bylo v rekci stanoveno látkové množství vznikajícího ethenu $n_{C_2H_4} = 2{,}8 \cdot 10^{-3}$ mol. Jaký je kvantový výtěžek tvorby ethenu z heptan-4-on pomocí UV záření za předpokladu, že veškeré dodané záření bylo molekulou absorbováno?



Řešení: Nejdříve pomocí délky ozáření a vyzářeného výkonu spočteme energii dodaného světla

$$E = P \cdot t = 50\,\mathrm{W} \cdot 100\,\mathrm{s} = 5000\,\mathrm{J}$$

Z ní pak pomocí znalosti energie jednoho fotonu o vlnové délce 313 nm spočteme počet fotonů.

$$N_\mathrm{f} = \frac{E}{h\nu} = \frac{E\lambda}{hc} = \frac{5000\,\mathrm{J} \cdot 313 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{m}}{6{,}626 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{Js} \cdot 3 \cdot 10^{8}\,\mathrm{m/s}} = 7{,}87 \cdot 10^{21}$$

Kvantový výtěžek je pak dán jako poměr počtu molekul ethenu vzniklého při reakci a počtu fotonů

$$\phi_{\mathrm{C_2H_4}} = \frac{N_{\mathrm{C_2H_4}}}{N_\mathrm{f}} = \frac{n_{\mathrm{C_2H_4}} \cdot N_\mathrm{A}}{N_\mathrm{f}} = \frac{2{,}8 \cdot 10^{-3} \cdot 6{,}023 \cdot 10^{23}}{7{,}87 \cdot 10^{21}} = 0{,}2145$$

Kvantový výtěžek často ještě rozdělujeme na **primární** a **celkový kvantový výtěžek**. Primární kvantový výtěžek je kvantový výtěžek primárních procesů nastávajících přímo po excitaci. Jelikož excitované molekuly zpravidla úplně deaktivují, musí být součet primárních kvantových výtěžků přes všechny možné deaktivační procesy roven jedné. Mezi primární deaktivační procesy se řadí luminiscence, vnitřní konverze a další procesy, které se detailněji probereme v následujících oddílech. Oproti tomu celkový kvantový výtěžek, který v sobě může zahrnovat i následné reakce, není nijak omezen a snadno přeroste hodnotu jedné. Vezměme si například azometan, který se fotochemický rozkládá podle rovnice

$$\mathrm{CH_3{-}N{=}N{-}CH_3} \xrightarrow{h\nu} \mathrm{N_2} + 2\,\mathrm{CH_3}$$

Rozklad azometanu probíhá s téměř stoprocentní úspěšností, tedy veškeré excitované molekuly se rozpadnou na dusík a dva methylové radikály. Zatímco celkový kvantový výtěžek dusíku je proto $\phi_{\mathrm{N_2}} \approx 1$, kvantový výtěžek methylového radikálu odpovídá $\phi_{\mathrm{CH_3}} \approx 2$. Celkový kvantový výtěžek tedy snadno může přesáhnout jednotkové hodnoty. Extrémním případem kvantových výtěžků pak jsou radikálové řetězové reakce, například fotochemicky iniciovaná tvorba chlorovodíku za molekulárního chlóru a vodíku, $\mathrm{H_2 + Cl_2} \xrightarrow{h\nu} 2\,\mathrm{HCl}$, která má celkový kvantový výtěžek HCl řádově $\phi_{\mathrm{HCl}} \approx 10^5$.

Příklad 13.2

Zadání: Fotochemické štěpení jodovodíku probíhá podle rovnice $2\,\mathrm{HI} \xrightarrow[\lambda = 300\,\mathrm{nm}]{h\nu} \mathrm{H_2 + I_2}$. Jaký bude kvantový výtěžek rozpadu HI, tedy počet rozložených molekul HI na jeden absorbovaný foton, za předpokladu, že fotochemické štěpení $\mathrm{HI} \xrightarrow{h\nu} \mathrm{H + I}$ probíhá se 100% účinností?
Řešení: Fotochemický rozklad jodovodíku probíhá následujícím mechanismem

$$\begin{aligned} \mathrm{HI} &\xrightarrow{h\nu} \mathrm{H + I} \\ \mathrm{H + HI} &\longrightarrow \mathrm{H_2 + I} \\ \mathrm{I + I} &\longrightarrow \mathrm{I_2} \end{aligned}$$

kdy na jedno fotochemické rozštěpení vazby v HI připadá ještě jedno radikálové štěpení. Je-li účinnost fotochemického štěpení 100 %, pak na jeden absorbovaný foton připadají dvě rozštěpené molekuly jodovodíku. Kvantový výtěžek rozpadu jodovodíku je tedy rovem dvěma.

Kvantový výtěžek jde definovat též pomocí rychlosti absorpce a studovaného děje p jako

$$\phi_p = \frac{v_p}{v_\mathrm{A}} \tag{13.3}$$

kde v_A značí rychlost absorpce a v_p rychlost studovaného děje. Tato definice nám umožňuje stanovit kvantový výtěžek pomocí rychlostních konstant, jak si ukážeme později.

13.1.1 Aktinometr a kalibrace intenzity záření

Experimentální stanovení kvantového výtěžku vyžaduje přesnou znalost intenzity záření u vzorku, neboli počet fotonů interagujících se studovanou molekulou. Jelikož podél světelného paprsku může docházet k různým ztrátám na optických prvcích či rozptylu světla, je měření intenzity světla dopadající do vzorku obtížné. Jednou z možností, jak přesně změřit zářivý tok ve vzorku, je použití aktinometru. Aktinometr je látka o známém kvantovém výtěžku se snadno měřitelnými fotoprodukty, která má pevně stanovený kvantový výtěžek. Proměřením aktinometru a stanovením množství vzniklých fotoproduktů pak ze znalosti kvantového výtěžku můžeme dopočítat množství fotonů dopadajících na vzorek. Jedním z nejznámějších aktinometrů je trisoxalátoželezitanový anion, jenž podléhá fotoredukci Fe^{III} na Fe^{II}

$$2\,[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} \xrightarrow{h\nu} 2\,[Fe(C_2O_4)_2]^{2-} + 2\,CO_2 + {C_2O_4}^{2-}$$

Dobře měřitelným fotoproduktem je v tomto případě dvojmocné železo, které lze v komplexu s o-fenantrolinem stanovit spektroskopicky. Kvantový výtěžek Fe^{II} při ozáření světlem o vlnové délce 253,7 nm je standardizován na 1.38 ± 0.03 (*J. Photochem. Photobiol. A*, **2011**, 222, 166-169).

13.2 Rychlost fotochemické reakce

Zavedení pojmu foton umožňuje nahlížet na fotochemickou přeměnu jako na bimolekulární „srážku“ molekuly A s fotonem $h\nu$. Jelikož ale pracujeme s konstantním zdrojem fotonů, jejich množství v průběhu reakce neklesá a můžeme jej schovat do rychlostní konstanty. Pro rychlost odbourávání reaktantu pak můžeme psát

$$v = -\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = j[A], \tag{13.4}$$

kde rychlostní konstanta j obsahuje veškerou závislost na světle, přičemž $j = \sigma\Phi I_0$. Zde σ je účinný průřez absorpce (viz dále), Φ kvantový výtěžek a I_0 tok fotonů dopadající na reakční směs. Za konstantního osvětlení je j stálé a reakce se chová jako *pseudo-prvního řádu*:

$$\ln\frac{[A]}{[A]_0} = -jt. \tag{13.5}$$

S konstantním zářivým tokem tak na absorpci můžeme nahlížet jako na reakci prvního řádu.

13.3 Využití fotochemických reakcí

Průmyslová výroba Využití fotochemie při výrobě látek není moc obvyklé, několik příkladů ale najdeme. Fotochemické reakce hrají klíčovou roli při výrobě látek, u nichž světlo dokáže selektivně aktivovat vazby. Klasickým příkladem je ergosterol vystavený UV záření, z něhož vzniká vitamin D_2

$$\text{ergosterol} \xrightarrow{h\nu} \text{previtamin}\,D_2 \xrightarrow{\Delta} \text{vitamin}\,D_2\ .$$

Podobně se fotochemicky připravuje tzv. „růžový oxid“ (oxid dusnatý v mřížce SiO_2) pro opto-elektronické prvky nebo se využívá radikálová fotochlorace

$$\mathrm{RH + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} RCl + HCl},$$

jejíž rychlostní rovnice závisí lineárně na intenzitě dopadajícího záření. Světlo je také využíváno k iniciaci radikálových polymerací, jak jsme zmínili v kapitole o řetězových reakcích.

Organická syntéza a fotokatalýza Fotochemie nepatřila k oblíbeným syntetickým technikám v organické chemii. Typicky vyžadovala UV záření a vedla k celé škále produktů. To se v současné organické chemii změnilo, zejména s vývojem v oblasti fotokatalýzy. Často využívaným fotokatalyzátorem je $[\mathrm{Ru(bpy)_3}]^{2+}$, který po excitaci (přechod typu MLCT, tj. *metal-to-ligand-charge transfer*) iniciují jednokrokové elektronové přenosy

$$\mathrm{[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+} \xrightarrow{h\nu} Ru^{II}(bpy)_3]^{2+*}},$$
$$\mathrm{[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+*} + RX \xrightarrow{ET} [Ru^{III}(bpy)_3]^{3+} + R^{\bullet} + X^{-}}.$$

Takto lze mírnými podmínkami vytvořit vazby typu C–C i C–C s vysokou selektivitou. Potřeba kovů jako je ruthenium využitelnost těchto metod poněkud brzdí, zejména pro výrobu.

Biofyzika a biochemie Nejdůležitější přírodní fotochemickou reakcí je fotosyntéza. V reakčním centru fotosystému II probíhá rozklad vody:

$$\mathrm{2\,H_2O \xrightarrow{4h\nu} O_2 + 4\,H^{+} + 4\,e^{-}},$$

přičemž kvantový výtěžek na jeden kyslík je čtyři fotony. Podobný fotochemický princip stojí i za lidským zrakem: fotoizomerizace 11 –*cis*-retinalu na *all-trans*-retinal v rodopsinu je spouštěčem nervového impulsu; reakce proběhne za ∼200 fs, což z ní činí jednu z nejrychlejších známých fotochemických konverzí.

Atmosférická chemie S trochou nadsázky můžeme říct, že celá chemie atmosféry je hnaná světlem. Začíná to už tvorbou ozónu ve stratosféře, která začíná rozštěpím molekulárního kyslíku

$$\mathrm{O_2} + h\nu \xrightarrow{\lambda < 242\,\mathrm{nm}} \mathrm{2\,O(^3P)},$$

následně

$$\mathrm{O(^3P) + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M}.$$

Stejný fotolytický princip, avšak v troposféře s příměsí NO_x a organických par, vede k *fotochemickému smogu*: radikál $\mathrm{HO}^{\bullet}$ zahajuje reakční řetězec, který zvyšuje koncentrace $\mathrm{O_3}$ - je to tentokrát ”zlý” ozón. Rychlost tvorby ozonu roste se sluneční intenzitou a koncentracemi NO_x.

Fotolitografie Fotolitografie v mikroelektronice využívá fotochemickou selektivní polymerizaci nebo štěpení k otisku masky na polovodič.

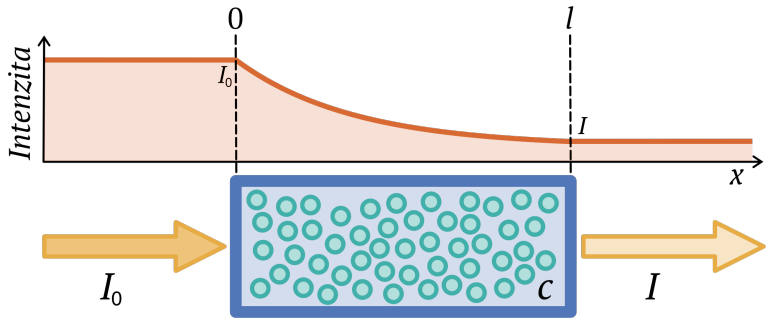
Environmentální technologie Fotochemie hraje klíčovou roli v environmentálních technologiích, zejména při rozkladu škodlivých organických látek ve vodě a ovzduší. Typickým příkladem je fotokatalytická degradace pesticidů nebo farmaceutických reziduí pomocí TiO aktivovaného UV zářením. V atmosféře dochází k fotochemickým reakcím, které vedou například ke vzniku nebo odbourávání ozónu a dalších oxidantů. V odpadních vodách se využívají pokročilé oxidační procesy (AOPs), které generují hydroxylové radikály prostřednictvím fotolýzy peroxidu vodíku nebo ozonu. Fotochemie tak umožňuje efektivní odstranění těžce rozložitelných polutantů bez nutnosti dodatečných chemikálií.

13.4 Absorpce a Lambertův–Beerův zákon

Na počátku všech fotochemických i fotofyzikálních dějů je pohlcení neboli absorpce fotonu. Molekula se tak dostává do vyššího energetického stavu, zatímco světlo částečně ztratí na své intenzitě. Pokles intenzity světla při průchodu materiálem je vyjádřen Lambertovým–Beerovým zákonem, který ve své nejčastější podobě vypadá následujícím způsobem:

$$I = I_0 10^{-\varepsilon c l} \tag{13.6}$$

kde I_0 je intenzita záření na vstupu do vzorku, I je intenzita záření vycházejí ze vzorku, l je délka dráhy paprsku ve vzorku (ve většině experimentálních uspořádání jde o šířku kyvety), c je koncentrace absorbující látky a závěrem ε je tzv. molární absorpční koeficient. Z Lambertova–Beerova zákona vidíme, že intenzita záření exponenciálně klesá jak s koncentrací, tak s délkou optické dráhy ve vzorku. Grafické znázornění Lambertova–Beerova zákona s exponenciálním poklesem intenzity záření je zobrazen na Obrázku 13.1.



Obr. 13.1: Grafické znázornění Lambertova–Beerova zákona naznačující exponenciální pokles intenzity při průchodu záření vzorkem o dané koncentraci.

Profil intenzity záření není ovšem to, co experimentálně měříme. Z měření získané pouze počáteční intenzitu záření I_0 a intenzitu záření po průchodu vzorkem I. Z toho důvodu se k popisu experimentálních dat často využívá veličina zvaná absorbance, která je dána logaritmem poměru obou měřených intenzit:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon c l \tag{13.7}$$

Výhodou absorbance je též přímá úměrnost s molárním absorpčním koeficientem ε, který je často požadovanou veličinou. Molární absorpční koeficient je totiž specifický pro každou molekulu a může být kromě určování koncentrace použit i k identifikaci látky ve vzorku. Závislost molárního absorpčního koeficientu na vlnové délce pak nazýváme absorpčním spektrem molekuly.

Lambertův–Beerův zákon není obecný a má své meze platnosti, zanedbává totiž řadu dalších dějů, které při průchodu záření materiálem mohou nastat, viz Odvození níže. Na příklad zanedbává rozptyl či emisi záření a platí pouze pro malé intenzity.

Odvození: Lambertův–Beerův zákon z pohledu chemické kinetiky

K Lambertovu–Beerovu zákonu se dá dojít různými cestami, které se liší napříč učebnicemi. Pojďme si zde ukázat, jak k němu lze dojít pomocí technik chemické kinetiky, které jsme se naučili v předchozích kapitolách. Absorpci světla můžeme zapsat pomocí chemické rovnice jako

$$\mathrm{M} + h\nu \longrightarrow \mathrm{M}^*$$

přičemž M je absorbující molekula a $h\nu$ je foton. Absorpci světla lze považovat za elementární bimolekulární reakci, a proto můžeme reakční rychlost vyjádřit pomocí van't Hoffovy podmínky jako

$$\frac{\mathrm{d}N_\mathrm{f}}{\mathrm{d}t} = -kN_\mathrm{f}c$$

kde jsme počet fotonů dopadající na vzorek označili jako N_f, rychlostní konstantu obvyklým symbolem k a koncentraci absorbující molekuly jako c. Rovnici můžeme vyřešit pomocí separace proměnných a integrace:

$$\int_{N_\mathrm{f0}}^{N_\mathrm{f}} \frac{1}{N_\mathrm{f}}\,\mathrm{d}N_\mathrm{f} = -\int_0^t kc\,\mathrm{d}t$$

Předtím než rovnici zintegrujeme ještě proveďme substituci časové souřadnice za prostorovou. Fotony totiž neuzavíráme v reakční směsi po určitou dobu jako reakční molekuly, nýbrž naopak fotony směsí prolétají a čas, který v ní stráví je dán jejich rychlostí v_f (vyhýbáme se klasickému označení c, jež by se zde pletlo s koncentrací) a délce kyvety skrz níž prolétá. Časovou diferenci $\mathrm{d}t$ v integrálu můžeme převést pomocí definice rychlosti

$$v_f = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \implies \mathrm{d}t = \frac{\mathrm{d}x}{v_f}$$

na prostorovou diferenci $\mathrm{d}x$. Nesmíme pak zapomenout změnit i integrační meze. Místo celkového reakčního času teď integrujeme po délku kyvety označenou l

$$\int_{N_\mathrm{f0}}^{N_\mathrm{f}} \frac{1}{N_\mathrm{f}}\,\mathrm{d}N_\mathrm{f} = -\int_0^l \frac{k}{v_f}c\,\mathrm{d}x = -\int_0^l \varepsilon' c\,\mathrm{d}x$$

Pro zjednodušení jsme zavedli novou konstantu ε' jako podíl původní rychlostní konstanty a rychlosti světla. Za předpokladu nízké intenzity světla můžeme koncentraci podél kyvety můžeme pokládat za konstantní

$$\int_{N_\mathrm{f0}}^{N_\mathrm{f}} \frac{1}{N_\mathrm{f}}\,\mathrm{d}N_\mathrm{f} = -\varepsilon' c\int_0^l \mathrm{d}x$$

což vede ke snadné integraci a řešení ve známém tvaru

$$N_\mathrm{f} = N_\mathrm{f0}\mathrm{e}^{-\varepsilon' cl}$$

Jelikož počet fotonů je přímo úměrný intenzitě světla I, můžeme vztah výše přepsat pomocí intenzit do tvaru

$$I = I_0\mathrm{e}^{-\varepsilon' cl}$$

který můžeme převedením na dekadický logaritmus ještě upravit na

$$\boxed{\frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon cl}}$$

Ve vztahu už poznáváme jednu z forem Lambertova–Beerova zákona. Molární absorpční koeficient ε má k našemu původnímu koeficientu vztah $\varepsilon' = \ln(10)\varepsilon \approx 2{,}3\varepsilon$

Z odvození Lambertova–Beerova zákona můžeme zároveň stanovit jeho meze platnosti. Jedním z předpokladů, které jsme během odvození udělali, je že intenzita světla není příliš velká, tudíž absorpce bude probíhat v nízké míře a koncentrace molekul c zůstane neměnná. To nám umožnilo vytknout koncentraci z integrálu a snadno integrovat. Dále stojí za zmínku, že jsme uvažovali pouze nejjednodušší z interakcí světla a molekul. Ve skutečnosti může docházet i k tzv. vícefotonovým procesům, při nichž je absorbován více než jeden foton současně, například

$$\mathrm{M} + 2\,h\nu \longrightarrow \mathrm{M}^*$$
$$\mathrm{M} + 3\,h\nu \longrightarrow \mathrm{M}^*$$

Vícefotonové procesy se však stávají účinnými až při vysokých intenzitách záření. Při nízkých intenzitách, kde používáme Lambertův–Beerův zákon, jsou zanedbatelné kvůli nízké pravděpodobnosti srážky tří či více částic najednou. Dalším zanedbaným procesem je rozptyl záření na vzorku, který taktéž stojí za poklesem intenzity, či emise záření z již excitovaných molekul, jež naopak zvyšuje intenzitu záření.

Babylónská věž fotochemie aneb Lambertův–Beerův zákon na „deset“ způsobů

V textu jsme si uvedli Lambertův–Beerův zákon v jeho v chemii nejčastější formě s dekadickým logaritmem. Volba dekadického logaritmu má své historické důvody, jelikož dekadický logaritmus se jednoduše počítal snadněji než jiné logaritmy. Z dnešního pohledu už však dekadický logaritmus nemá žádné praktické výhody a jeví se přirozenější pracovat spíše s přirozeným logaritmem

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon' cl \tag{13.8}$$

V takovém případě však získáme nový molární absorpční koeficient ε', který je k tomu původním vztažen $\varepsilon' = \ln(10)\varepsilon \approx 2{,}3\varepsilon$. V obou případech máme stejný rozměr $\mathrm{l\cdot mol\cdot cm^{-1}}$ Z toho můžeme hned vycítit problém s dvojí definicí. A skutečně, v literatuře se používají obě definice a je třeba vždy důsledně ověřit, v jaké formě autoři Lambertův–Beerův zákon používají.
Tím bohužel nejsme s různými definicemi Lambertova–Beerova zákona u konce. Ve fyzice se s oblibou používá molekulární koncentrace $n = N_\mathrm{A}c$ a tzv. účinný průřez σ. Lambertův zákon má tak tvar

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sigma nl \tag{13.9}$$

Molekulární koncentrace se typicky udává v jednotkách $\mathrm{molekula\cdot cm^{-3}}$, což vede k jednotce účinného průřezu $\mathrm{cm^2\cdot molekula^{-1}}$. Vztah mezi účinným průřezem a absorpčním koeficientem se pak snadno odvodí jako

$$\varepsilon = \frac{\sigma \cdot N_A}{\ln 10} \tag{13.10}$$

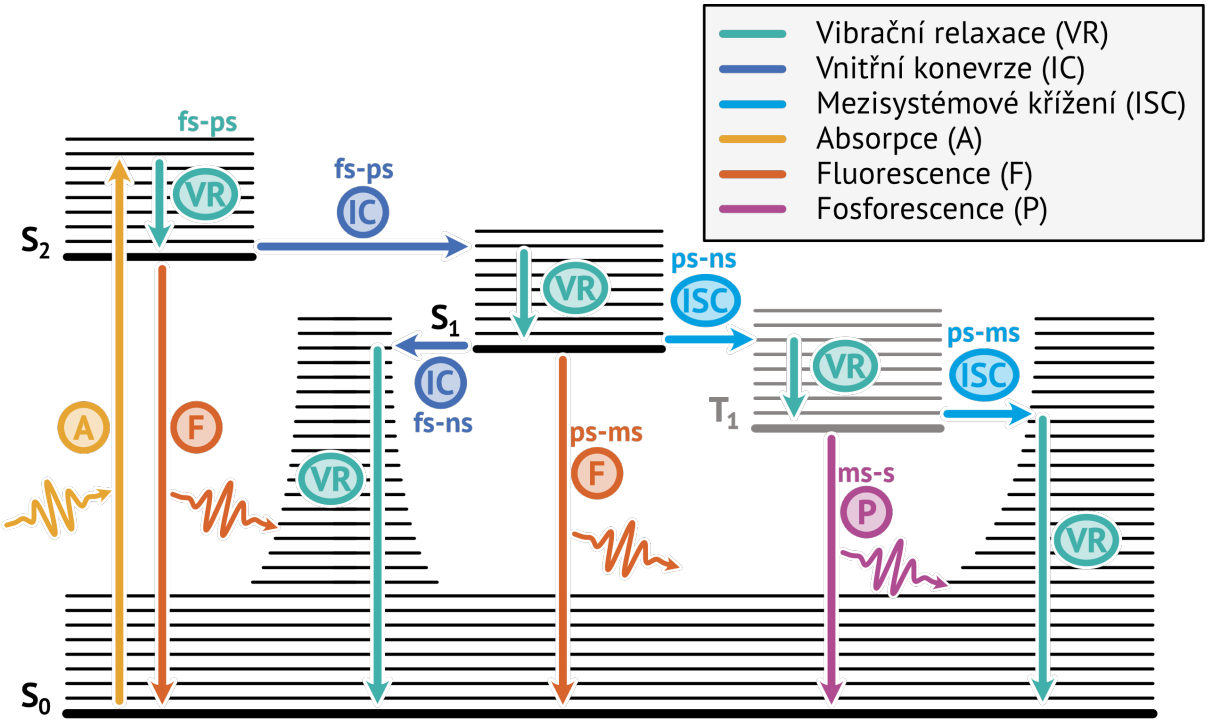
Účinný průřez se už jen svou jednotkou může zdát chemikovi obskurním, číslo má ale jasný význam: plochu, kterou efektivně ”vidí” letící foton. Účinný průřez se používá obecně pro popis rozptylu, kde udává doslova velikost průřezu molekuly, na níž dochází k rozptylu.

13.5 Základní procesy deaktivace excitovaných stavů a Jabłońského diagram

Prvotním krokem jakékoliv fotochemické reakce je vybuzení molekuly to vyššího elektronově, vibračně i rotačně excitovaného stavu absorpcí fotonu. Přebytek energie v excitovaných molekulách je však dělá

nestabilními, proto mají excitované molekuly krátkou dobu života. K deaktivaci přebytečné energie a návratu do základního energetického stavu má molekula k dispozici řadu cest. Pokud se při deaktivaci energie molekula vrátí zpět do základního stavu výchozí struktury, mluvíme o fotofyzikální deaktivaci, jelikož z pohledu chemika nedošlo k žádné změně. Pokud při deaktivaci skončí molekula v základním energetickém stavu jiné struktury, mluvíme o fotochemické deaktivaci.

Přechody mezi různými energetickými stavy molekuly obecně rozřazujeme na **zářivé** a **nezářivé**. Při zářivých přechodech se molekula zbavuje přebytečné energie vyzářením fotonu. Tento proces obecně nazýváme **luminiscencí**, ale můžeme ho dále dělit podle změny spinové multiplicity při vyzáření fotonu na **fluorescenci** a **fosforescenci**. Jako nezářivé přechody, tedy přechody při nichž nedochází k vyzáření fotonu, klasifikujeme **vibrační relaxaci**, **vnitřní konverzi**, **mezisystémové křížení** a **přenos energie** či **náboje**. Zmíněné procesy se graficky obvykle reprezentují v tzv. Jabłońského diagramu, viz Obrázek 13.2, pojmenovaném po polském fyzikovi a houslistovi Aleksandru Jabłońském, který od 30. let 19. století prováděl pionýrské experimenty v oblasti fotoluminiscence. Jabłońského diagram nám bude sloužit jako mapa, pomocí níž se můžeme orientovat ve složité spleti dějů odehrávajících se v excitovaných stavech molekul.



Obr. 13.2: Jabłońského diagram znázorňující základní fotochemické a fotofyzikální procesy. Horizontální čáry znázorňují energetické hladiny, přičemž tučné čáry označují elektronové stavy a tenké čáry jim příslušející vibrační (případně rotační) hladiny. Singletní elektronové stavy jsou značeny S_n a číslují se od nuly, tripletní stavy T_n a číslují se od jedné. Horizontální šipky odpovídají procesům, při nichž se energie molekuly zachovává, zatímco vertikální šipky v sobě nesou změnu energie. U vibrační relaxace je přebytečná energie rozpouštěna do okolí (např. do rozpouštědla), u zářivých přechodů energie přichází či odchází ve formě fotonů znázorněných vlnovkou. Zobrazený diagram je obecný a slouží jako mapa možných procesů, které mohou být zapojeny do fotochemické/fotofyzikální deaktivace molekul. Pro konkrétní molekuly bude probíhat vždy jen určitá podmnožina z těchto procesů. Pro každou molekulu proto většinou vytváříme zvláštní Jabłońského diagram.

Dříve, než se vrhneme na zevrubnější popis vyjmenovaných procesů, ještě zmíníme další možnou klasifikací fotochemických a fotofyzikálních procesů, a to podle počtu zapojených molekul. Probíhá-li proces v rámci jedné molekuly, označujeme ho jako intramolekulární. **Intramolekulární děje** tedy nevyžadují žádné další participující molekuly a mohou tak snadno probíhat jak v kondenzované,

tak v plynné fázi, kde jsou za nízkých tlaků molekuly až na výjimečné srážky osamoceny. **Děje intermolekulární** naopak vyžadují zapojení více molekul. Mezi ně se řadí třeba vibrační relaxace nebo přenos elektronu či náboje, kdy je nutná interakce s dalšími molekulami.

13.5.1 Nezářivé přechody

Nezářivé přechody jsou obecně takové přechody, při nichž ze systému neodchází energie ve formě fotonu. Energie se v takovém případě může disipovat do okolí (vibrační relaxace) nebo zůstává zachována (vnitřní konverze či mezisystémové křížení). V případě, že energie zůstává zachována, dochází při přechodu mezi energetickými stavy k „přelití“ energie mezi elektrony a jádry.

Vibrační relaxace

Nejčastějším a též jedním z nejrychlejších nezářivých procesů je vibrační relaxace, při níž molekula přechází z vyšších vibračních hladin do základní vibrační hladiny daného elektronového stavu. Přebytečná energie se přitom uvolní do okolí jako teplo, například do molekul rozpouštědla, molekula tak ztratí na celkové energii. V kondenzované fázi probíhá vibrační relaxaci v řádu **stovek femtosekund** až **jednotek pikosekund**. V plynné fázi záleží rychlost vibrační relaxace na tlaku, ale jedná se o značně pomalejší proces. V úplném vakuu je pak rychlost vibrační relaxace nulová, jelikož není možnost předat přebytečnou energii jiným molekulám.

Vnitřní konverze

Vnitřní konverze (angl. *internal conversion*, zkratka IC) je proces, při němž dochází k přechodu mezi dvěma elektronovými stavy o stejné spinové multiplicitě, tedy například z prvního excitovaného singletního stavu do základního singletního stavu. Singletní stavy tradičně značíme písmenem S_n a číslujeme je od nuly, přičemž nula odpovídá základnímu stavu molekuly (S_0). Reakci zmíněnou výše pak z pohledu kinetiky můžeme zapsat jako

$$\mathrm{S}_1 \xrightarrow{k_{\mathrm{IC}}} \mathrm{S}_0$$

čemuž odpovídá rychlostní rovnice ve tvaru

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{S}_1]}{\mathrm{d}t} = -k_{\mathrm{IC}}[\mathrm{S}_1] \tag{13.11}$$

Rovnici kinetiky prvního řádu řešit umíme a víme, že jí odpovídá exponenciální závislost koncentrace na čase.

Vnitřní konverze mezi excitovanými stavy probíhá typicky v řádech **femtosekund** až **pikosekund**. To je základem tzv. **Kashova–Vavilovova pravidla**, které říká, že molekula nejdříve pomocí vnitřní konverze a vibrační relaxace dojde do základního vibračního stavu nejnižšího excitovaného stavu, z něhož pak probíhají další procesy jako luminiscence či přenos energie. Ačkoliv jsou výjimky z Kashova pravidla známe, je jich opravdu málo. Vnitřní konverze mezi prvním excitovaným a základním stavem bývá zpravidla delší a může trvat až v řádu **nanosekund** či **mikrosekund**, protože energetické oddělení mezi nimi je výrazně větší než mezi excitovanými stavy.

Mezisystémové křížení

Velmi podobným procesem k vnitřní konverzi je mezisystémové křížení (angl. *intersystem crossing*, zkratka ISC), liší se pouze změnou spinové multiplicity při přechodu mezi elektronovými stavy. Typickým příkladem může být přechod mezi excitovaným singletním stavem S_1 a prvním tripletním stavem T_1. Tripletní stavy značíme T_n a tradičně je číslujeme od jedné, jelikož se většinou nejedná o základní stav molekuly – tím bývá stav S_0.[1] Z kinetického hlediska můžeme mezisystémové křížení zapsat analogicky k vnitřní konverzi

$$S_1 \xrightarrow{k_{ISC}} T_1$$

s odpovídající rychlostní rovnicí

$$\frac{d[S_1]}{dt} = -k_{ISC}[S_1] \tag{13.12}$$

Mezisystémové křížení bývá z pravidla delší než vnitřní konverze a většinou trvá v rozmezí **pikosekund** až **nanosekund** mezi excitovanými stavy, mezi T_1 a S_0, kde je výrazně větší energetická separace, až **mikrosekundy**.

Mezisystémové křížení v chlorofylu *b*

Chlorofyl *b* je zelený pigment, který je základem fotosyntézy ve vyšších rostlinách, zelených řasách a sinicích. Maxima absorpce chlorofylu *b* se nachází kolem 642 nm (červené světlo) a 453 nm (modré světlo) – jediná barva světla, kterou neabsorbuje, je zelená, což mu dodává jeho zelený vzhled. Fotochemické přeměny chlorofylu byly díky svému významu v biologii v hledáčku vědců od počátků fotochemie s cílem získat rychlostní konstanty veškerých možných procesů nastávajících po absorpci fotonu. Zde se hlouběji zaměříme na mezisystémové křížení v chlorofylu *b* a ukážeme si, jak ho můžeme studovat. V laboratoři lze připravit tripletní stav[a] chlorofylu pomocí laserového pulzu o vlnové délce 455 nm

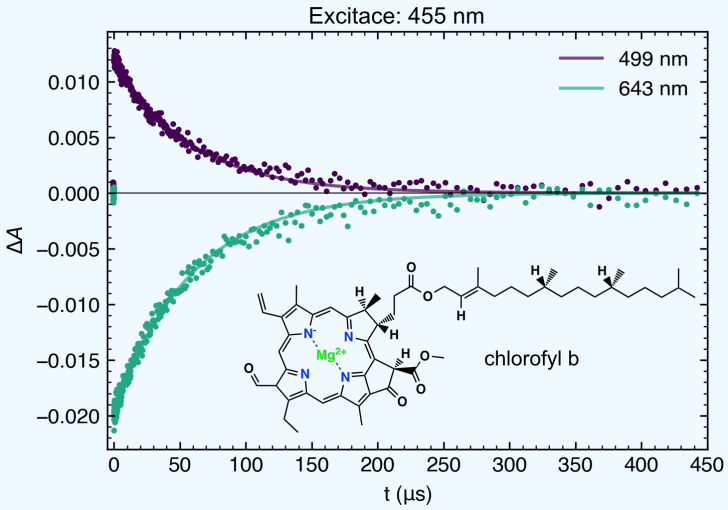
$$\text{chlorofyl } b + h\nu \longrightarrow {}^3\text{chlorofyl } b$$

Z tripletního stavu následně dochází k mezisystémovému křížení zpět do stavu základního

$${}^3\text{chlorofyl } b \xrightarrow{k_{ISC}} \text{chlorofyl } b$$

Koncentraci tripletního chlorofylu můžeme dobře měřit pomocí transientní absorpční spektroskopie, jelikož absorpční spektrum tripletního chlorofylu se liší od chlorofylu v základním stavu. Například při 499 nm je absorbance tripletního chlorofylu vyšší ($\Delta A > 0$), zatímco při 643 nm je nižší ($\Delta A < 0$). Měřením absorbance u těchto dvou vlnových délek nám umožňuje sledovat vývoj koncentrace tripletního chlorofylu v čase, viz naměřená data níže. Před příchodem excitačního pulzu se ΔA pohybuje kolem nuly. Jakmile se excitací vytvoří tripletní chlorofyl, absorbance u daných vlnových délek buď poklesne nebo vzroste, načež se s návratem chlorofylu do základního stavu pomocí mezisystémového křížení vrací zpět k nule.

[1] Výjimkou z tohoto pravidla je například molekula kyslíku, kde je základním stavem stav tripletní. V takovém případě však nepoužíváme zmíněné značení, nýbrž označujeme stavy pomocí jejich symetrie.



Jak jsme si vysvětlovali v oddílu výše, mezisystémové křížení se v prvním přiblížení řídí kinetikou prvního řádu. Fitováním exponenciální závislosti na obě sady naměřených dat získáme doby života tripletního stavu $\tau_{643\text{nm}} = 59{,}32 \pm 1{,}9$ μs a $\tau_{499\text{nm}} = 57{,}54 \pm 2{,}3$ μs. V principu by obě čísla měla být shodná, protože měříme ten samý proces jen při jiné vlnové délce, což v rámci chyby fitovaných parametrů i jsou. Rychlostní konstanta mezisystémového křížení chlorofylu *b* nabývá hodnoty $k_{\text{ISC}} = 17{,}115 \cdot 10^3\ \text{s}^{-1}$.

[a] Tripletní stav ve fotochemii často též značíme číslem 3 v levém horním indexu.

Přenos energie či elektronu

Dalším intermolekulárním procesem po vibrační relaxaci je přenos energie (angl. *energy transfer*, zkratka ET) či náboje (angl. *charge transfer*, zkratka CT) mezi molekulami. Přenos energie či náboje je významný hlavně v kondenzované fázi, v níž jsou molekuly blízko u sebe a je vysoká pravděpodobnost jejich interakce. Nejznámějším příkladem přenosu energie je fotosyntéza, během níž se v rámci anténního systému přenáší energie dodané zářením do reakčního centra, kde se zpracovává na chemickou energii. Přenos excitační energie mezi molekulami chlorofylu má účinnost blížící se 100 %, což činí fotosyntézů tak efektivním procesem.

Přenos náboje či energie molekulou donoru (D) a akceptoru (A) můžeme z kinetického pohledu zapisovat jako

$$\begin{aligned} \text{D}^* + \text{A} &\longrightarrow \text{D} + \text{A}^* \\ \text{D}^+ + \text{A} &\longrightarrow \text{D} + \text{A}^+ \\ \text{D}^- + \text{A} &\longrightarrow \text{D} + \text{A}^- \end{aligned}$$

kde $+/-$ značí kladný, resp. záporný náboj a $*$ symbolizuje energii bez ohledu na její charakter, tzn. může se jedna o elektronovou excitaci libovolné spinové multiplicity či energii vibrační. Z kinetického schématu je zřejmé, že přenos náboje či energie jsou bimolekulární procesy a na rozdíl od většiny fotochemických dějů se řídí kinetikou nejméně druhého řádu.

Přenos energie mezi antracenem a CIBA barvivem

Jako příklad přenosu energie si vezmeme systém antracenu a CIBA (cibalackrot) barviva experimentálně studovaný pomocí transientní absorpční spektroskopie, podobně jako v předchozím

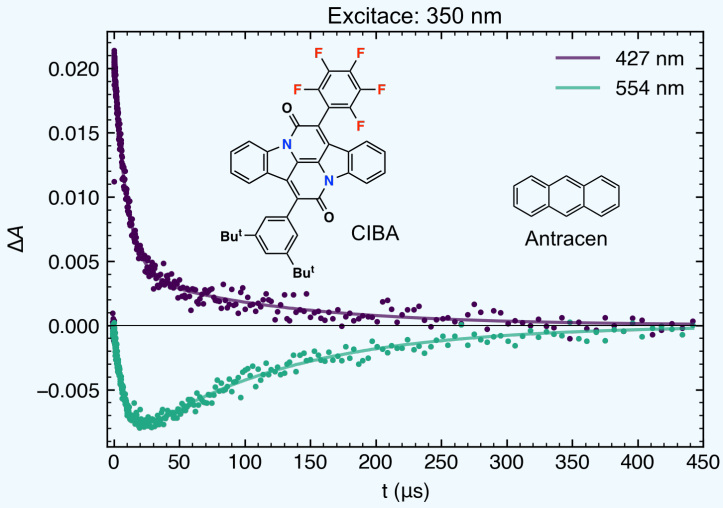
boxu u chlorofylu *b*. Proces je iniciovám excitací antracenu do tripletního stavu pomocí laserového pulzu o vlnové délce 350 nm

$$\text{antracen} + h\nu \longrightarrow {}^3\text{antracen}$$

Antracen pak přebytečnou tripletní energii předá molekule CIBA, jež následně deaktivuje mezisystémovým křížením do základního stavu

$${}^3\text{antracen} + \text{CIBA} \xrightarrow{k_{\text{ET}}} \text{antracen} + {}^3\text{CIBA} \xrightarrow{k_{\text{ISC}}} \text{antracen} + \text{CIBA}$$

Vidíme, že se jedná o schéma následných reakcí, kde tripletní stav antracenu je reaktantem a tripletní stav CIBA je meziproduktem. Pro měření rozdílu absorbance byly v experimentu vybrány dvě vlnové délky: 427 nm a 554 nm. Při 427 nm je změna absorbance dána téměř výhradně antracenem s pouze malým příspěvkem od tripletního stavu CIBA barviva, proto nám data pří této vlnové délce budou určovat množství tripletního antracenu v reakční směsi. U 554 nm je naopak změna absorbance tripletního antracenu nulová a vidíme pouze signál od molekul CIBA, proto nám signál při této vlnové délce udává množství tripletního CIBA barviva ve směsi. Naměřená data pro 427 nm (tripletní antracen) mají charakter exponenciální úbytku, zatímco data pro 554 nm (tripletní CIBA) mají charakter meziproduktu.



Naměřená data z experimentu byla nafitována pomocí dvou exponenciálních křivek, z nichž vyšly následující doby života: $\tau_{\text{ET}} = 9{,}718 \pm 0{,}6$ µs a $\tau_{\text{ISC}} = 116{,}6 \pm 23$ µs pro 427 nm a $\tau_{\text{ET}} = 8{,}411 \pm 0{,}7$ µs, $\tau_{\text{ISC}} = 117{,}6 \pm 8$ µs pro 544 nm. Tomu odpovídají výsledné rychlostní konstanty pro přenos energie $k_{\text{ET}} = 11{,}03 \cdot 10^4$ s^{-1} a mezisystémové křížení $k_{\text{ISC}} = 8{,}539 \cdot 10^3$ s^{-1}.

13.5.2 Zářivé přechody

Při zářivých procesech se celková energie molekuly nezachovává a její rozdíl je z molekuly odnášen v podobě fotonu. Tento proces, který nazýváme emisí, můžeme dělit na emisi spontánní a stimulovanou. Při spontánní emisi dojde k samovolnému vyzáření fotonu bez jakéhokoliv vnějšího podmětu. Jiný název, který se pro spontánní emisi používá, je luminiscence. Luminiscenci pak můžeme dělit buď na základě fyzikální podstaty na fluorescenci a fosforescenci, nebo dle procesů, kde probíhá, na bioluminiscenci, chemiluminiscenci, elektroluminiscenci, triboluminiscenci a tak dále.

Fluorescence

Při fluorescenci (angl. *fluorescence*, zkratka F) dochází k vyzáření fotonu, aniž by molekula změnila svůj spinový stav (podobně jako ve vnitřní konverzi). Z kinetického hlediska můžeme fluorescenci zapsat jako

$$\mathrm{S}_1 \xrightarrow{k_\mathrm{F}} \mathrm{S}_0 + h\nu$$

čemuž náleží rychlostní rovnice

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{S}_1]}{\mathrm{d}t} = -k_\mathrm{F}[\mathrm{S}_1] \tag{13.13}$$

Časová škála, na níž může fluorescence probíhat, se rozpíná od **pikosekund** až po **mikrosekundy**.

Fosforescence

Fosforescence (angl. *phosporescence*, zkratka P) je proces analogický s fluorescencí, pouze při něm dochází ke změně spinového stavu molekuly, tedy

$$\mathrm{T}_1 \xrightarrow{k_\mathrm{P}} \mathrm{S}_0 + h\nu$$

Jelikož je fosforescence spinově zakázaný přechod, dochází k němu v rozmezí **milisekund** až desítek **sekund**.

Stimulovaná emise

Posledním zářivým procesem, který zde zmíníme, je tzv. stimulovaná emise (angl. *stimulated emission*, zkratka SE) záření. Zatímco při fluorescenci a fosforescenci dochází k samovolnému vyzáření fotonu bez vnějšího podnětu, neboli tzv. spontánní emisi, při stimulované emisi je foton vyzářen na popud vnějšího podnětu ve formě jiného fotonu. Kineticky můžeme tento proces zapsat jako

$$\mathrm{S}_1 + h\nu \xrightarrow{k_\mathrm{SE}} \mathrm{S}_0 + 2\,h\nu$$

Zatímco původní foton pouze prolétá, molekula stimulována jeho elektromagnetickým polem vyzáří další foton a zbaví se přitom přebytečné energie. Nově vyzářený foton je přesnou kopií fotonu prolétajícího: má stejný směr, polarizaci a fázi. V běžné fotochemii je stimulovaná emise docela zanedbatelným procesem, její význam je přitom zcela nedocenitelný. Na principu stimulované emise fungují lasery, což je očividné i z názvu davající původ zkratce LASER (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*).

Za teoretickou předpovědí stimulované emise, která do té doby nebyla experimentálně popsána, stál znovu Albert Einstein. Svou sérií článků počínající v roce 1916 byl schopen vysvětlit záření černého tělesa pomocí představy kvantovaného dvoustavového systému. Aby jeho teorie fungovala, musel do modelu kromě absorpce a spontánní emise (tedy fluorescence či fosforescence) zahrnout i zcela nový proces stimulované emise, bez níž teorie nevycházela. Jak konkrétně je možné záření černého tělesa vysvětlit pomocí metod chemické kinetiky si ukážeme v boxu níže.

Záření černého tělesa z pohledu chemické kinetiky

K odvození vztahů pro záření černého tělesa uvažoval Albert Einstein dvoustavový systém, kde dolní hladinu o energii E_0 budeme značit S_0 a horní hladinu o energii E_1 budeme značit S_1. V systému jsou dále přítomny fotony o energii $h\nu$, jež odpovídá rozdílu energií mezi hladinami, tedy $E_1 - E_2 = \Delta E = h\nu$. V systému pak probíhají tři různé procesy: absorpce (A), spontánní emise (E) a stimulovaná emise (SE):

$$\mathrm{S_0} + h\nu \xrightarrow{k_\mathrm{A}} \mathrm{S_1}$$
$$\mathrm{S_1} \xrightarrow{k_\mathrm{E}} \mathrm{S_0} + h\nu$$
$$\mathrm{S_1} + h\nu \xrightarrow{k_\mathrm{SE}} \mathrm{S_0} + 2\,h\nu$$

Z kinetického schématu můžeme odvodit vztah pro změnu koncentrace horní hladiny, která je dána následujícím vzorcem

$$\frac{\mathrm{d[S_1]}}{\mathrm{d}t} = k_\mathrm{A}[\mathrm{S_0}]I - k_\mathrm{E}[\mathrm{S_1}] - k_\mathrm{SE}[\mathrm{S_1}]I \tag{13.14}$$

kde „koncentraci“ fotonů reprezentujeme jako intenzitu záření, jež je funkcí frekvence záření. Právě intenzitu záření se pokusíme z rovnic osamostatnit a srovnat ji se vztahem pro intenzitu záření černého tělesa. Jelikož je černé těleso v tepelné rovnováze, musí se jednat o stacionární systém a tím pádem bude změna populace energetických hladin nulová, tudíž bu de platit

$$k_\mathrm{A}[\mathrm{S_0}]I - k_\mathrm{E}[\mathrm{S_1}] - k_\mathrm{SE}[\mathrm{S_1}]I = 0 \tag{13.15}$$

z čehož osamotněním intenzity získáme rovnici

$$I = \frac{k_\mathrm{E}}{k_\mathrm{A}\frac{[\mathrm{S_0}]}{[\mathrm{S_1}]} - k_\mathrm{SE}} \tag{13.16}$$

Pro poměr populací stavů s různou energií platí Boltzmannovo rozdělení, o němž jsme mluvili již v kapitole 11

$$\frac{[\mathrm{S_1}]}{[\mathrm{S_0}]} = \mathrm{e}^{-\frac{\Delta E}{k_\mathrm{B}T}} \tag{13.17}$$

Rozdíl energií je v našem případě roven energii fotonu, $\Delta E = h\nu$, což vede na finální vztah

$$I(\nu) = \frac{k_\mathrm{E}}{k_\mathrm{A}\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{k_\mathrm{B}T}} - k_\mathrm{SE}} = \frac{\frac{k_\mathrm{E}}{k_\mathrm{A}}}{\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{k_\mathrm{B}T}} - \frac{k_\mathrm{SE}}{k_\mathrm{A}}} \tag{13.18}$$

Rovnice 13.18 udává vztah mezi intenzitou tepelného záření a jeho frekvencí, vyjádřený pomocí rychlostních konstant jednotlivých dějů. Srovnání tohoto výrazu s experimentálně proměřeným a Maxem Planckem odvozeným vztahem, tzv. Planckovým vyzařovacím zákonem,

$$I(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{k_\mathrm{B}T}} - 1} \tag{13.19}$$

získáme následující vztahy pro rychlostní konstanty jednotlivých dějů:

$$\frac{k_\mathrm{E}}{k_\mathrm{A}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$$
$$\frac{k_\mathrm{SE}}{k_\mathrm{A}} = 1$$

Obdobnou analýzu provedl Albert Einstein a ukázal, že (*i*) absorpce probíhá stejně rychle jako stimulovaná emise, (*ii*) spontánní emise je mnohem pomalejší proces proti absorpci či stimulované emisi a (*iii*) význam spontánní emise roste s rostoucí frekvencí, a tedy energií, záření. pro představu, rychlost spontánní emise ku stimulované emisi je při 600 nm $k_\mathrm{E} = 7{,}7 \cdot 10^{-14} k_\mathrm{SE}$, kdežto při 100 nm je poměr už „pouze“ $k_\mathrm{E} = 1{,}7 \cdot 10^{-11} k_\mathrm{SE}$.

13.6 Doba života excitovaného stavu

V předchozí sekci jsme si detailně představili, jaké všechny procesy mohou v excitovaném stavu probíhat. Pojďme se teď podívat, jak vypadají vztahy pro dobu života excitovaného stavu. Omezíme se zde na nejtypičtější případ fotochemie, kdy excitovaný stav zaniká pomocí fluorescence/fosforescence, vnitřní konverze a mezisystémového křížení. Dáme-li dohromady rovnice pro všechny tyto děje, získáme výsledné schéma

$$\begin{aligned} \mathrm{S_1} &\xrightarrow{k_\mathrm{F}} \mathrm{S_0} + h\nu \\ \mathrm{S_1} &\xrightarrow{k_\mathrm{IC}} \mathrm{S_0} \\ \mathrm{S_1} &\xrightarrow{k_\mathrm{ISC}} \mathrm{T_1} \end{aligned}$$

Odpovídající kinetická rovnice vypadá následovně

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{S_1}]}{\mathrm{d}t} = k_\mathrm{F}[\mathrm{S_1}] + k_\mathrm{IC}[\mathrm{S_1}] + k_\mathrm{ISC}[\mathrm{S_1}] = (k_\mathrm{F} + k_\mathrm{IC} + k_\mathrm{ISC})[\mathrm{S_1}] = k_\mathrm{tot}[\mathrm{S_1}] \tag{13.20}$$

kde jsme součet všech rychlostních konstant nazvali k_tot. Vidíme tedy, že populace excitovaného stavu se řídí kinetikou prvního řádu s rychlostní konstantou $k_\mathrm{tot} = k_\mathrm{F} + k_\mathrm{IC} + k_\mathrm{ISC}$, která je součtem rychlostních konstant všech probíhajících dějů. Častěji než celkovou rychlostní konstantu uvádíme dobu života excitovaného stavu τ_{S_1}, jež je pro kinetiku prvního řádu dána jako převrácená hodnota rychlostní konstanty: $\tau_{S_1} = 1/k_\mathrm{tot}$.

Jak můžeme dobu života excitovaného stavu měřit? Například pulzním experimentem, kde budeme monitorovat fluorescenci. V pulzním experimentu použitím krátkého laserového pulzu přeneseme molekulu do excitovaného stavu v přesně definovaném krátkém okamžiku. Excitační pulz pro tyto účely musí být mnohem kratší než jsou sledované děje, ideálně v řádu femtosekund, což je se současnou technologií dobře možné. Tím na počátku vytvoříme určité počáteční množství $[\mathrm{S_1}]_0$, jež pak ubývá výše vypsanými procesy.

Řešení diferenciální rovnice 13.20 s počátečním množství už je nám dobře známé

$$[\mathrm{S_1}] = [\mathrm{S_1}]_0 \mathrm{e}^{-k_\mathrm{tot}t} \tag{13.21}$$

Budeme-li tedy v experimentu měřit intenzitu fluorescence, která je přímo úměrná koncentraci excitovaného stavu, uvidíme exponenciální pokles intenzity fluorescence. Tento pokles však nebude dán pouze rychlostní konstantou fluorescence, jak bychom mohli na první pohled očekávat, nýbrž součtem rychlostních konstant všech probíhajících dějů.

13.7 Kinetika fluorescence

Fluorescenční měření jsou standardní experimentální technikou, s kinetikou fluorescence se tedy ve fotochemii často setkáváme a zajímá nás především kvantový výtěžek fluorescence a jeho rychlostní konstanta. Kvantový výtěžek fluorescence můžeme vyjádřit jako podíl intenzity absorbovaného záření a intenzity fluorescence jako

$$\phi_\mathrm{F} = \frac{I_\mathrm{F}}{I_\mathrm{A}} = \frac{I_\mathrm{F}}{(I_0 - I)} = \frac{I_\mathrm{F}}{I_0(1 - \mathrm{e}^{-\varepsilon' cl})} \tag{13.22}$$

kde jsme intenzitu absorbovaného záření vyjádřili jako rozdíl intenzity před vzorkem a za vzorkem (viz Obr. 13.1), načež jsme si intenzitu záření za vzorkem vyjádřili z Lambertova–Beerova zákona.

Obě intenzity jsou experimentálně měřitelné veličiny, ze kterých stanovujeme kvantový výtěžek fluorescence.

Jak se provádí měření kvantového výtěžku fluorescence? Měření se prování v tzv. kontinuálním režimu, kdy na vzorek konstantě svítíme excitujícím zářením. To nám zajišťuje konstantní rychlost vzniku excitovaných molekul v_A. Reakční schéma v takovém případě vypadá následujícím způsobem

$$\begin{aligned} \mathrm{S}_0 + h\nu &\xrightarrow{v_\mathrm{A}} \mathrm{S}_1 \\ \mathrm{S}_1 &\xrightarrow{k_\mathrm{F}} \mathrm{S}_0 + h\nu \\ \mathrm{S}_1 &\xrightarrow{k_\mathrm{IC}} \mathrm{S}_0 \\ \mathrm{S}_1 &\xrightarrow{k_\mathrm{ISC}} \mathrm{T}_1 \end{aligned}$$

Absorpce probíhající rychlostí v_A působí ve schématu jako konstantní zdroj excitovaných molekul, které ubývají zbývajícími procesy. V takovém případě dojde brzy k vytvoření ustáleného stavu, kde zdroj excitovaných molekul bude kompenzován jejich úbytkem. Kontinuální režim tak operuje ve stacionárním stavu. Pro kvantový výtěžek fluorescence v kontinuálním režimu lze odvodit (viz Odvození níže) následující vztah

$$\phi_\mathrm{F} = \frac{I_\mathrm{F}}{I_\mathrm{A}} = \frac{k_\mathrm{F}}{k_\mathrm{F} + k_\mathrm{IC} + k_\mathrm{ISC}} \tag{13.23}$$

Ve jmenovateli rovnice 13.23 můžeme identifikovat rychlostní konstantu úbytku excitovaného stavu, kterou jsme si definovali v předchozím oddíle

$$\phi_\mathrm{F} = \frac{k_\mathrm{F}}{k_\mathrm{tot}} \tag{13.24}$$

Jelikož ϕ_F umíme změřit s pomocí rovnice 13.22 a k_tot pomocí pulzního experimentu, nic nám nebrání dopočítat rychlostní konstantu fluorescence. Je zjevné, že měření ϕ_F není přímočaré, jelikož potřebujeme dva různé typy experimentů, ale zároveň není nijak komplikované.

Odvození: Kvantový výtěžek fluorescence v kontinuálním režimu

Kinetická rovnice pro koncentraci excitovaného stavu odpovídající schématu výše

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{S}_1]}{\mathrm{d}t} = v_\mathrm{A} - (k_\mathrm{F} + k_\mathrm{IC} + k_\mathrm{ISC})[\mathrm{S}_1] \tag{13.25}$$

Jelikož se nacházíme ve stacionárním stavu, časová derivace koncentrace bude rovna nule a můžeme zapsat rovnovážnou podmínku

$$v_\mathrm{A} = (k_\mathrm{F} + k_\mathrm{IC} + k_\mathrm{ISC})[\mathrm{S}_1] \tag{13.26}$$

z níž získáme koncentraci excitovaného stavu

$$[\mathrm{S}_1] = \frac{v_\mathrm{A}}{k_\mathrm{F} + k_\mathrm{IC} + k_\mathrm{ISC}} \tag{13.27}$$

Kvantový výtěžek fluorescence pak odpovídá

$$\phi_\mathrm{F} = \frac{I_\mathrm{F}}{I_\mathrm{A}} = \frac{k_\mathrm{F}[\mathrm{S}_1]}{v_\mathrm{A}} = \frac{k_\mathrm{F}}{k_\mathrm{F} + k_\mathrm{IC} + k_\mathrm{ISC}} \tag{13.28}$$

kam jsme dosadili koncentraci excitovaných molekul ze vztahu 13.27.

Z teorie lze odvodit přibližný vztah pro dobu života fluorescence $\tau_F = 1/k_F$ pomocí maxima molárního absorpčního koeficientu ε_{max}

$$\tau_F \approx \frac{10^{-4}}{\varepsilon_{max}}[\mathrm{s}] \tag{13.29}$$

Pro excitované stavy s $\pi\pi^*$ charakterem je $\varepsilon_{max} \approx 10^3$–$10^5$ $\mathrm{dm^3\,mol^{-1}\,s^{-1}}$, což odpovídá době života fluorescence v řádu nanosekund. Pro excitované stavy s $n\pi^*$ charakterem je $\varepsilon_{max} \approx 10^2$ $\mathrm{dm^3\,mol^{-1}\,s^{-1}}$, což odpovídá době života fluorescence v řádu mikrosekund. Uvedené vztahy slouží jako dobrý odhad doby života fluorescence, nemohou však nahradit přímá měření.

13.8 Zhášení fluorescence a Sternova–Volmerova rovnice

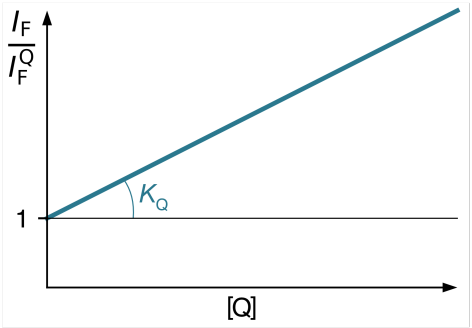
Na závěr se budeme zabývat situací, kdy v reakční směsi bude přítomen tzv. **zhášeč** (angl. *quencher*) excitovaného stavu, který nám deexcituje molekulu v excitovaném stavu na nějaký nefluoreskující produkt P. Jedná se tedy o bimolekulární reakci ve tvaru (zhášeč označíme Q)

$$\mathrm{S_1} + \mathrm{Q} \xrightarrow{k_Q} \mathrm{P}$$

Ke standardním procesů fluorescenci, vnitřní konverze a mezisystémového křížení nám tak přibyde další děj, kterým excitovaný stav vyhasíná. Zaměříme se teď na vyhasínání fluorescence, pro fosforescenci by však vše fungovalo úplně stejně. Ze znalosti kinetiky paralelních reakcí můžeme rovnou formulovat vztah pro poměr intenzit fluorescence bez zhášeče I_F a v přítomnosti zhášeče I_F^Q (popř. pomocí kvantových výtěžků fluorescence bez a v přítomnosti zhášeče, ϕ_F, ϕ_F^Q)

$$\frac{I_F}{I_F^Q} = \frac{\phi_F}{\phi_F^Q} = 1 + K_Q[\mathrm{Q}] \tag{13.30}$$

kde $K_Q = \frac{k_Q}{k_{tot}}$ je směrnice přímky. Detailnější odvození pro hloubavé čtenáře jsme odložili do boxu níže. Rovnice výše se nazývá Sternovou–Volmerovou rovnicí. Vynesením závislosti $\frac{I_F}{I_F^Q}$ na koncentraci zhášeče [Q] do grafu (viz Obr. 13.3) nám umožňuje odečíst konstantu K_Q, která udává poměr rychlostních konstant zhášení a úbytku excitovaného stavu.



Obr. 13.3: Sternův–Volmerův graf zhášení fluorescence v závislosti na koncentraci zhášeče Q.

Odvození: Sternova–Volmerova rovnice

Kinetická rovnice v přítomnosti zhášeče s využití aproximace stacionárního stavu nabývá tvaru

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{S}_1]}{\mathrm{d}t} = v_\mathrm{A} - (k_\mathrm{F} + k_\mathrm{IC} + k_\mathrm{ISC} + k_\mathrm{Q}[\mathrm{Q}])[\mathrm{S}_1] \approx 0 \tag{13.31}$$

Z této rovnice odvodíme vztah pro kvantový výtěžek fluorescence v přítomnosti zhášeče

$$\phi_\mathrm{F}^\mathrm{Q} = \frac{k_\mathrm{F}}{k_\mathrm{F} + k_\mathrm{IC} + k_\mathrm{ISC} + k_\mathrm{Q}[\mathrm{Q}]} = \frac{k_\mathrm{F}}{k_\mathrm{tot} + k_\mathrm{Q}[\mathrm{Q}]} \tag{13.32}$$

kde jsme opět použili rychlostní konstantu úbytku excitovaného stavu k_tot. Zajímat nás pak bude poměr kvantového výtěžku (nebo analogicky intenzit) fluorescence bez zhášeče a v přítomnosti zhášeče:

$$\frac{I_\mathrm{F}}{I_\mathrm{F}^\mathrm{Q}} = \frac{\phi_\mathrm{F}}{\phi_\mathrm{F}^\mathrm{Q}} = \frac{k_\mathrm{tot} + k_\mathrm{Q}[\mathrm{Q}]}{k_\mathrm{tot}} = 1 + \frac{k_\mathrm{Q}}{k_\mathrm{tot}}[\mathrm{Q}] = 1 + K_\mathrm{Q}[\mathrm{Q}] \tag{13.33}$$

kde $K_\mathrm{Q} = \frac{k_\mathrm{Q}}{k_\mathrm{tot}}$ je směrnice přímky, čímž jsme dospěli k rovnici uvedené v hlavním textu.

Měření kinetiky zhášení však většinou provádíme mírně modifikovaným způsobem a místo měření intenzity fluorescence radši měříme dobu života excitovaného stavu pomocí pulzního experimentu popsaného v předchozích sekcí. Doba života excitovaného stavu v přítomnosti zhášeče má tvar

$$\tau_\mathrm{F}^\mathrm{Q} = \frac{1}{k_\mathrm{tot} + k_\mathrm{Q}[\mathrm{Q}]} \tag{13.34}$$

Vynesením reciproké hodnoty doby života pak fitujeme lineární závislost ve tvar

$$\frac{1}{\tau_\mathrm{F}^\mathrm{Q}} = k_\mathrm{tot} + k_\mathrm{Q}[\mathrm{Q}] \tag{13.35}$$

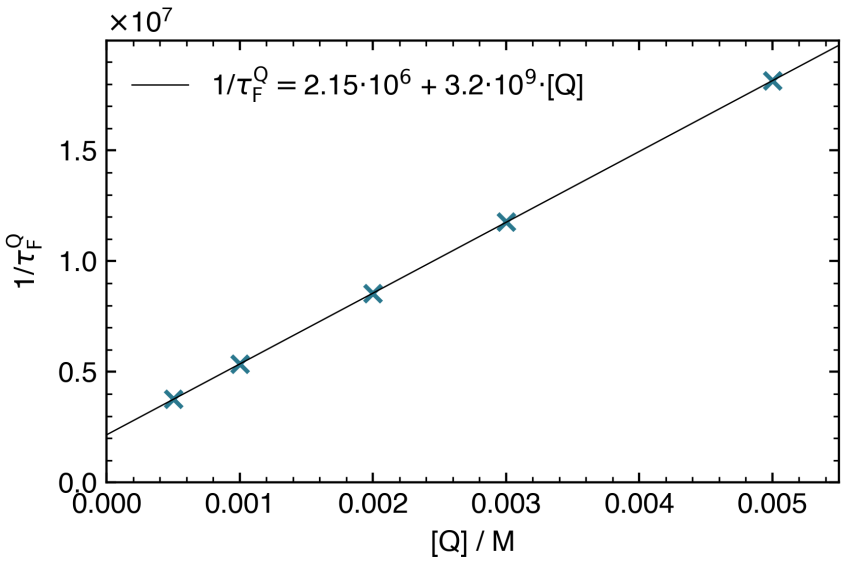
z níž už snadno odečteme rychlostní konstanty k_tot jako průsečík s osou y a k_Q jako směrnici přímky. Ze zhášecích experimentů tak získáme rychlostní konstanty vyhasínání samotného excitovaného stavu i vyhasínání způsobené zhášečem.

Příklad 13.3

Zadání: Měřením doby života fluorescence pyrenu v přítomnosti zhášeče (C_6Br_6) byla naměřena následující data. Stanovte rychlostní konstantu vyhasínání excitovaného stavu k_tot a rychlostní konstantu zhášení k_Q.

[Q] / M	$\tau_\mathrm{F}^\mathrm{Q}$ / s
0,0005	$2{,}66 \cdot 10^{-7}$
0,001	$1{,}87 \cdot 10^{-7}$
0,002	$1{,}17 \cdot 10^{-7}$
0,003	$8{,}50 \cdot 10^{-8}$
0,005	$5{,}51 \cdot 10^{-8}$

Řešení: Naměřená data si vyneseme do grafu jako závislost reciproké doby života na koncentraci zhášeče a proložíme lineární závislostí.



Konstanta lineární závislosti odpovídá rychlostní konstantě vyhasínání excitovaného stavu $k_{\mathrm{tot}} = 2{,}15 \cdot 10^6\ \mathrm{s}^{-1}$, zatímco směrnice odpovídá rychlostní konstantě zhášení $k_{\mathrm{Q}} = 3{,}20 \cdot 10^9\ \mathrm{dm}^3\,\mathrm{mol}^{-1}\,\mathrm{s}^{-1}$. Z numerické hodnoty této rychlostní konstanty můžeme usuzovat, že jde téměř o difúzně řízenou reakci.

14 Co číst dále?

Základní informace o chemické kinetice se čtenář dozví v každé učebnici fyzikální chemie, např. v široce používaném textu Atkinsově. Níže odkazujeme na některé z užitečných specializovaných text, které rozvíjí koncepty představené v tomto stručném studijním textu.

- J. I. Steinfeld, J. S. Francissco, W. L. Hase: Chemical Kinetics and Dynamics. Prentice Hall, 1998.

  Tato kniha klade důraz na molekulární porozumění a na teorii chemické kinetiky. Obsahuje i rozsáhlejší kapitolu o atmosferické chemii.

- M. J. Pilling, P. W. Seakins: Reaction Kinetics. Oxford University Press, 2007.

  Svižný přehled s řadou příkladů.

- B. G. Cox: Modern Liquid Phase Kinetics. Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press.

  Pohled na kinetiku, se kterou se setkává chemik pracující v běžné syntetické laboratoři.

- J. Vohlídal: Chemická kinetika. Karolinum, Praha, 2001.

  Jeden z novějších textů psaných v češtině.

15 Poděkování

V průběhu psaní textu nám velmi pomohli naši kolegové, kteří se s námi podělili o naměřená data. Děkujeme proto dr. Jiřímu Rybáčkovi (UOCHB AV ČR), dr. Ivo Starému (UOCHB AV ČR), dr. Lucii Ludvíkové (UOCHB AV ČR), doc. Tomáši Slaninovi (UOCHB AV ČR), prof. Janu Mernovi (FCHT VŠCHT Praha) a doc. Martinu Dračinskému (UOCHB AV ČR).