

Reakční rychlost

Studiem reakční rychlosti se zabývá chemická kinetika.

Aby mohly spolu dvě či více látek reagovat, musí dojít ke **srážce** jejich molekul. Pravděpodobnost srážky se zvyšuje s rostoucí teplotou, tlakem a koncentrací látek.

Reakční rychlost (v) můžeme definovat jako rychlost *úbytku reaktantů* či rychlost *přírůstku produktů*, tedy např. pro reakci $a A + b B \rightarrow c C + d D$:

$$v = -\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \cdot \frac{d[D]}{dt}$$

Zabývejme se podrobněji vztahem mezi rychlostí reakce a koncentrací reaktantů. Uvažujme jednoduchou reakci $X \rightarrow Y$. Její rychlost bude úměrná $[X]$ podle rovnice:

$$v = -\frac{d[X]}{dt} = k \cdot [X] \quad (15)$$

kde k je **rychlostní konstanta**.

V některých případech může být rychlost úměrná $[X]^2$, může na $[X]$ záviset složitěji, nebo naopak nemusí být na $[X]$ závislá vůbec vůbec (v takovém případě probíhá reakce konstantní rychlostí). Přesný vztah mezi reakční rychlostí a koncentrací reaktantů je *empirický fakt* a – zejména bereme-li v úvahu reakce se složitějšími reakčními mechanismy – nedá se odvodit jen ze stechiometrie pozorované přeměny.

Chemici definují **kinetický řád reakce** podle počtu členů, jejichž koncentrace ovlivňují rychlost. Pokud rychlost na koncentraci nezávisí, a tedy platí rovnice $v = k$, hovoříme o řádu nultém. Je-li rychlost přímo úměrná koncentraci jednoho z reaktantů, jedná se o kinetiku prvního řádu (jako v případě výše uvedené reakce (15)). Jestliže je rychlost ovlivněna koncentrací dvou reaktantů nebo se jedná o exponenciální vztah jednoho reaktantu ($v = k \cdot [X] \cdot [Y]$ nebo $v = k \cdot [X]^2$), hovoříme o kinetice druhého řádu atd.

Někdy chceme předpovědět, jaké množství reaktantu X zůstane nezreagováno po čase t od začátku reakce, nebo jak dlouho potrvá, než $[X]$ klesne na polovinu. Při reakcích nultého řádu je výpočet jednoduchý, ale pro řády vyšší se komplikuje.

Pro reakci **prvního řádu** platí:

$$-\frac{d[X]}{dt} = k \cdot [X] \quad (16)$$

Integrací rovnice (16) dostáváme:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{[X]} \cdot \frac{d[X]}{dt} &= k \cdot [X] \\ -\int \frac{1}{[X]} \cdot \frac{d[X]}{dt} &= \int k \cdot [X] \\ -\ln[X] &= k \cdot t + c \end{aligned} \quad (17)$$

Řešením pro počátek reakce, tj. pro $t = 0$ (přičemž výchozí koncentraci látky X v tomto čase označíme jako $[X]_0$) dostáváme

$$\begin{aligned} c &= -\ln[X]_0 \\ -\ln[X] &= k \cdot t - \ln[X]_0 \\ -\ln[X] + \ln[X]_0 &= k \cdot t \\ -\ln \frac{[X]}{[X]_0} &= k \cdot t \end{aligned} \quad (18)$$

$$\frac{[X]}{[X]_0} = e^{-k \cdot t}$$

$$[X] = [X]_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (19)$$

Tato rovnice popisuje **exponenciální pokles** koncentrace X v čase. Užitečným parametrem exponenciálního rozkladu je čas potřebný na snížení počáteční koncentrace (či množství) látky X na polovinu. Nazývá se **poločas** ($t_{1/2}$). Z rovnice (19) můžeme poločas vyjádřit jako:

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

