

VÝUKA CHEMIE

JAKÝMI VELIČINAMI POPSAT REAKČNÍ RYCHLOST?

KAMIL WICHTERLE a JANA WICHTERLOVÁ

Katedra chemie, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, VŠB – Technická univerzita Ostrava, 708 33 Ostrava Poruba

kamil.wichterle@vsb.cz

Došlo 20.9.07, přijato 11.10.07.

Klíčová slova: Reakční rychlost, reakční kinetika, koncentrace, aktivita

Připomeňme některé problémy definice reakční rychlosti, jak se s ní chemik setkává v různých kontextech.

Označíme-li symbolem n_i látkové množství chemické látky i , pak časová změna tohoto množství

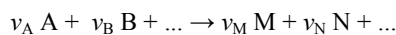
$$R_i \equiv \frac{dn_i}{dt}$$

tedy rychlost přeměny látky i , je klíčovou veličinou reakční kinetiky. R_i je extenzivní veličinou, závislou na velikosti systému, přičemž zkušenost říká, že průběh reakce závisí jen na intenzivních stavových proměnných, jako jsou koncentrace, teplota a tlak. Proto je vhodné vztáhnout rychlost přeměny R_i na některou extenzivní veličinu, nejčastěji na objem V systému. Potom je rychlost přeměny jako intenzivní veličina definována vztahem

$$r_i \equiv \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}$$

Teprve studiem rychlosti přeměny všech zúčastněných látek včetně meziproductů můžeme odhalit reakční mechanismus a vybrat k jeho popisu vhodné chemické rovnice.

Jakmile dojdeme k přesvědčení, že v systému probíhá jediná reakce obecně zapsaná např. formální rovnicí

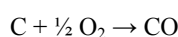


kde vzorce reaktantů byly nahrazeny symboly A, B, ..., vzorce produktů M, N, ... a kde ν_i jsou stechiometrické koeficienty příslušných sloučenin, dostaneme se na začátek obvyklých úvah učebnic chemické kinetiky. Přidáme-li další předpoklady, že se látkové množství složek nemění přítokem či odtokem, dá se zavést pojem rychlost přeměny r (jinak též počet obrátů reakce), která říká, kolikrát tato reakce proběhne v jednotce objemu za jednotku času (v základních jednotkách mol m⁻³ s⁻¹). Tato rychlost pak

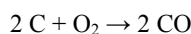
souvisí s rychlostí zániku (rate of disappearance) reaktantů a s rychlostí vzniku (rate of appearance) produktů

$$r = \frac{-1}{\nu_A V} \frac{dn_A}{dt} = \frac{-1}{\nu_B V} \frac{dn_B}{dt} = \dots = \frac{1}{\nu_M V} \frac{dn_M}{dt} = \frac{1}{\nu_N V} \frac{dn_N}{dt} = \dots$$

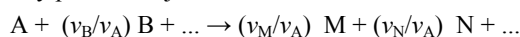
Kromě toho, že platnost těchto rovností je podmíněna tím, že smí probíhat právě jen jediná reakce, takto definovaná rychlost reakce r závisí také na zápisu její chemické rovnice. Je to vidět třeba na jednoduchém příkladu, kdy hodnota r reakce



je za stejných podmínek dvojnásobná než hodnota r pro tutéž reakci, zapsanou rovnicí



Této nejednotnosti se v praxi reaktorového inženýrství předchází tím, že subjektivně vybereme jednu látku za klíčovou a u ní nastavíme stechiometrický koeficient na jednotku. Obvykle není problémem, kterou látku zvolit, protože je praktické vybrat některý z reaktantů a to ten, který je nejsledovanější, nejcennější a většinou nebývá v přebytku. Klíčové látce přiřadíme písmeno A a rychlost přeměny pak vztahujeme k rovnici



případně k dalším probíhajícím reakcím, v nichž látka A vystupuje.

Reakční rychlost jako intenzivní veličinu r pak odvozuje od rychlosti zániku reaktantu A

$$r = r_A \equiv \frac{-1}{V} \frac{dn_A}{dt}$$

Tak zavádí pojem reakční rychlost (rate of reaction) prvoplánově většina standardních učebnic obecné a fyzikální chemie a inženýrství chemických reaktorů. Uvedme zde knihy dostupné v češtině a slovenštině^{1–10} a přidejme fundamentální^{11–13}. Překladaťel Moorovy knihy² k tomu doporučují, aby se pojem ještě rozšířeně konkretizoval jako „rychlost reakce v jednotkovém objemu“.

Vztažení reakční rychlosti na objem reakční směsi se hodí výborně pro běžné homogenní reakce. U katalytických reaktorů bývá účelnější vztáhnout rychlost přeměny třeba na hmotnost katalyzátoru, sypaný objem nebo aktivní povrch heterogenního katalyzátoru a další veličiny se nabízejí v kontextu reaktorů vícefázových; takové varianty zavedení pojmu reakční rychlost ukazuje např. Kraus, Schneider a Beránek¹⁰, avšak obecně to patří až do specializovaných kapitol pokročilejších monografií o reakční kinetice a jejím praktickém použití.

Zavedení reakční rychlosti r (v jednotkovém objemu) je vrcholně užitečné již proto, že s tímto pojmem je možno využít existující bohatý aparát^{5–13} vzorců a algoritmů přenosu dat mezi laboratoří a reálnými reaktory i třeba za

podmínek, že systémy jsou otevřené, kontinuální nebo semikontinuální, se změnami tlaku a teploty. (Pozn.: po zavedení dalších pojmů, jako je např. výtěžek a selektivita je možno pomocí (r_A) obsáhnout také situace, kdy probíhá více souběžných anebo následných reakcí.)

Ve zvláštním případě když se nemění reakční objem, platí pro koncentraci

$$c_A \equiv \frac{n_A}{V}$$

a reakční rychlost r se dá vyjádřit jako

$$r_f \equiv - \frac{dc_A}{dt}$$

Avšak v žádném případě nedoporučujeme rychlost změny koncentrace r_f pokládat za obecnou definici reakční rychlosti, jako se toho dopouštějí některé, v příslušné kapitole trivializované učebnice nebo příručky^{14–18}. Je to asi dáno tím, že za autorství stojí takoví chemici, kteří znají kinetiku jen platonicky, aniž by s ní někdy něco komplikovanějšího museli řešit. Atkins ale v novějším vydání¹⁹ tento nedostatek již napravuje. Chemický inženýr by nebyl zřejmě příliš potěšen tím, že musí např. pracovat se vztahem

$$n_A(t) = n_A(t_0) - \int_{t_0}^t V r_f dt + \int_{V(t_0)}^{V(t)} c_A dV$$

místo běžného

$$n_A(t) = n_A(t_0) - \int_{t_0}^t V r dt$$

atd., atd. (i když ani to jistě není nepřekonatelné).

Dalším problémem při zápisu vztahů pro rovnováhy a kinetiku reakcí je s oblibou používaný symbol $[A]$, který jednou označuje (jako v definici IUPAC¹⁸) skutečné koncentrace c_A ; jindy je to jen bezrozměrné číslo nazývané relativní koncentrace (např. v základní příručce Vacíka a spol.¹⁴), někdy jsou to dokonce aktivity. Zvyklosti s hranatými závorkami a s jejich významem v chemických příručkách jsou nejen nejednotné, ale jsou i v konfliktu s doporučeními ISO²¹. (Před webovou verzí Zlaté knihy IUPAC^{18,20} varujeme uživatele obecně, neboť je natolik nedbalá, že např. s tamní „definicí“ vychází pro vodu cosi jako $\text{pH} = -7 \pm 0,05$)

V oboru, ve kterém se prolínají přírodověda s fyzikou a inženýrskými disciplinami, budou pravděpodobně přetrvávat stále určité názvoslovné střety. Bylo by rozumné, kdyby se zavádění pojmu reakční rychlost poněkud ujednotilo. Pokládali bychom přitom za užitečné, kdyby se to přizpůsobilo zvyklostem inženýrské chemické kinetiky.

LITERATURA

- Hála E., Reiser A.: *Fyzikální chemie 2*. Academia, Praha 1966.
- Moore W. J.: *Fyzikální chemie*. SNTL, Praha 1981.
- Klikorka J., Hájek B., Votinský J.: *Obecná a anorganická chemie*. SNTL, Praha 1985.
- Benešová M., Satrapová H.: *Odmaturuj z chemie*. Didaktis, Brno 2002.
- Levenspiel O.: *Teorie a výpočty chemických reaktorů*. SNTL, Praha 1967.
- Bafnec M., Báleš V., Langfelder I., Longauer J.: *Chemické inženýrstvo I*. Malé centrum, Bratislava 1999.
- Horák J., Pašek J.: *Návrh průmyslových chemických reaktorů z laboratorních dat*. SNTL, Praha 1980.
- Ditl P.: *Chemické reaktory*. Vydavatelství ČVUT, Praha 2000.
- Hasal P., Schreiber I., Šnita D.: *Chemické inženýrství I*. Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha 2007.
- Kraus M., Schneider P., Beránek L.: *Chemická kinetika pro inženýry*. SNTL, Praha 1978.
- Perry R. H., Green D. W.: *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7. vyd. McGraw-Hill, 1997.
- Richardson J. F., Peacock D. G.: *Chemical Engineering*, Vol. 3. Butterworth-Heinemann, Oxford 1994.
- Scott Fogler H.: *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice Hall PTR, Boston 2006.
- Vacík J.: *Přehled středoškolské chemie*. SPN, Praha 1999.
- Mareček A., Honza J.: *Chemie pro čtyřletá gymnázia*. 1. díl. Nakladatelství Olomouc, Olomouc 2002.
- Gažo J.: *Všeobecná a anorganická chemie*. Alfa, Bratislava 1981.
- Atkins P. W.: *Fyzikální chemie*. Časť 1. Slovenská technická univerzita Bratislava, Bratislava 1999.
- IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, Electronic version. <http://goldbook.iupac.org/R05156.html>, staženo 30.5.2007.
- Atkins P., dePaula J.: *Atkins' Physical Chemistry*. 8. vyd. Oxford Univ. Press, Oxford 2006.
- Nič M., Jiráť J., Košata B.: *Chem. Listy 101*, 337 (2007).
- Juláková E.: *Chem. Listy 99*, 250 (2005).

K. Wichterle and J. Wichterlová (*Department of Chemistry, Faculty of Metallurgy and Material Engineering, Technical University, Ostrava*): **How To Define the Reaction Rate**

Various definitions of the reaction rate are discussed. It is strongly recommended to accept the concept of reaction rate as generally used by chemical engineers. The trivialized definition by IUPAC appears to be impractical.