

# OBSAH

	ÚVOD . . . . .	8
1	VÝZNAM KINETIKY A MECHANISMU CHEMICKÝCH REAKCÍ . . . . .	9
1.1	Obecný význam . . . . .	9
1.2	Zaměření knihy . . . . .	10
1.3	Definice, úkoly a cíle chemické kinetiky . . . . .	10
1.4	Reakční mechanismus . . . . .	11
1.5	Vztah mezi mechanismem reakce a kinetickou rovnicí . . . . .	11
1.6	Význam reakčního mechanismu . . . . .	12
2	RYCHLOSTNÍ KONSTANTA A KINETICKÁ ROVNICE . . . . .	13
2.1	Grafické znázornění reagujícího systému . . . . .	19
2.2	Stechiometrická rovnice, molekularita a řád reakce . . . . .	21
2.3	Několikastupňová reakce. Stupeň určující reakční rychlost . . . . .	23
2.4	Vliv rozpouštědla na detailní průběh chemické reakce . . . . .	28
2.5	Jednoduché kinetické rovnice . . . . .	29
2.6	Řešení diferenciálních kinetických rovnic prvního a druhého řádu . . . . .	35
3	METODY POUŽÍVANÉ PŘI SLEDOVÁNÍ RYCHLOSTI REAKCÍ . . . . .	40
3.1	Úvod . . . . .	40
3.2	Chemické metody sledování koncentračních změn, založené na odběru vzorků . . . . .	41
3.3	Fyzikální metody používané při sledování koncentračních změn v kontinuálních postupech . . . . .	44
3.3.1	Spektrofotometrie v ultrafialové a viditelné oblasti . . . . .	44
3.3.2	Ostatní metody . . . . .	45
4	POSTUPY POUŽÍVANÉ PŘI URČOVÁNÍ KINETICKÝCH ROVNIC A RYCHLOSTNÍCH KONSTANT . . . . .	48
4.1	Hlavní etapy při řešení kinetických problémů . . . . .	48
4.1.1	Úvod . . . . .	48
4.1.2	Vstupní informace . . . . .	48
4.1.3	Určování reakčních produktů a meziproductů . . . . .	49
4.1.4	Orientační kinetické pokusy . . . . .	49

4.1.5	Vliv reakčních podmínek na rychlost reakce. Určování kinetické rovnice a rychlostních konstant . . . . .	51
4.2	Metody používané pro určování rychlostních konstant . . . . .	55
4.2.1	Úvod . . . . .	55
4.2.2	Integrační metody . . . . .	56
4.2.3	Diferenciální metody . . . . .	58
4.2.4	Srovnání metod . . . . .	60
4.3	Kinetické rovnice prvního a pseudoprvního řádu . . . . .	61
4.3.1	Určování rychlostních konstant prvního řádu . . . . .	61
4.3.2	Reakce pseudoprvního řádu: výhody a nevýhody . . . . .	68
4.4	Studium kinetiky reakcí různého typu . . . . .	73
4.4.1	Reakce druhého řádu . . . . .	73
4.4.2	Zvratné reakce . . . . .	76
4.4.3	Paralelní reakce . . . . .	78
4.4.4	Řešení soustav s reaktivními intermediáty Bodensteinovou aproximací ustáleného stavu . . . . .	87
4.4.5	Předřazené rovnováhy . . . . .	93
4.5	Použití vztahů log-log u složitých reakcí měřených za podmínek pseudoprvního řádu . . . . .	99
4.6	Následné reakce . . . . .	105
4.6.1	Nezvratné následné reakce $A \rightarrow B \rightarrow C$ . . . . .	106
4.6.2	Následné reakce s jedním zvratným reakčním stupněm . . . . .	113
4.7	Aktivační energie a entropie u rovnic pseudoprvního řádu . . . . .	117
4.8	Statistické metody a použití počítačů . . . . .	119
5	<b>ACIDOBAZICKÁ KATALÝZA</b> . . . . .	128
5.1	Struktura tranzitního stavu stupně určujícího rychlost jako kritérium pro stanovení typu acidobazické katalýzy . . . . .	129
5.2	Specifická kyselá a bazická katalýza . . . . .	134
5.3	Obecná kyselá a bazická katalýza . . . . .	140
5.4	Nukleofilní katalýza . . . . .	145
5.5	Izotopový efekt . . . . .	146
5.5.1	Primární kinetický izotopový efekt . . . . .	147
5.5.2	Tunelový efekt . . . . .	150
5.5.3	Sekundární kinetický izotopový efekt . . . . .	151
5.5.4	Izotopový efekt rozpouštědla . . . . .	152
6	<b>VLIV PROSTŘEDÍ NA CHEMICKOU REAKCI</b> . . . . .	156
6.1	Úvod . . . . .	156
6.2	Vliv solí a ostatních elektrolytů na reakční rychlost . . . . .	159
6.3	Vliv relativní permitivity na reakční rychlost . . . . .	162
6.4	Vliv prostředí na aktivační entropii . . . . .	169
6.5	Klasifikace rozpouštědel . . . . .	171
6.6	Reakce v silně kyselém a silně bazickém prostředí . . . . .	172

7	LINEÁRNÍ VZTAHY VOLNÝCH ENERGIÍ . . . . .	180
7.1	Hammettova rovnice . . . . .	180
7.1.1	Vliv elektronové struktury reakčního centra na hodnoty konstant $\sigma$ . . . . .	185
7.1.2	Význam konstant $\rho$ . . . . .	188
7.1.3	Konstanty $\rho$ komplexních reakcí . . . . .	189
7.2	Brönstedův vztah . . . . .	191
7.3	Empirické parametry polaritý rozpouštědel . . . . .	195
8	PŘÍKLAD STUDIA KINETIKY A MECHANISMU ORGANICKÝCH REAKCÍ. STUDIUM KINETIKY A MECHANISMU REAKCE S-BENZOYL-N,N'-DIMETHYLISOTHIOMOČOVINY VE VODNÝCH ROZTOCÍCH . . . . .	199
9	DODATEK . . . . .	204
9.1	Odvozování jednoduchých integrálních kinetických rovnic . . . . .	204
	LITERATURA . . . . .	216
	REJSTŘÍK . . . . .	217

