OBSAH

4 REAKČNÍ (CHEMICKÁ) KINETIKA 11

4.1 Základní pojmy 11

4.2 Formální reakční kinetika (FRK) 11

4.2.1 Izolované reakce 11

4.2.2 Simultánní reakce 12

4.2.3 Reakční rychlost 12

4.2.4 Diferenciální kinetické (rychlostní) rovnice 13

4.2.4.1 Izolované reakce 13

4.2.4.2 Simultánní reakce 14

4.2.5 Řád reakce 15

4.3 Chemické reaktory 16

4.3.1 Vsádkový (batch), ideálně míchaný reaktor 16

4.3.2 Průtočný ideálně míchaný reaktor 16

4.3.3 Reaktor s pístovým tokem 16

4.4 Řešení rychlostních rovnic izolovaných reakcí 17

4.4.1 Monomolekulární reakce, reakce 1. řádu 17

4.4.2 Bimolekulární reakce, reakce 2. řádu 19

4.4.2.1 Velký přebytek jedné z výchozích složek 20

4.4.2.2 Stejné počáteční koncentrace A a B 21

4.4.2.3 Reakce dvou stejných molekul 21

4.4.3 Reakce trimolekulární, reakce 3. řádu 22

4.5 Řešení rychlostních rovnic nejjednodušších simultánních reakcí 23

4.5.1 Bočné reakce 23

4.5.2 Protisměrné (vratné, zvratné, reverzibilní) reakce 25

4.5.3 Následné (konsekutivní) reakce 27

4.6 Složitější simultánní reakce 30

4.6.1 Řetězové reakce 30

4.6.2 Polymerační reakce 32

4.6.3 Polykondenzace a polyadice 34

4.6.4 Fotochemické reakce 35

4.6.5 Spřažené reakce 36

4.7 Postup při studiu kinetiky chemické reakce 37

4.7.1 Stanovení stechiometrie reakce 37

4.7.2 Stanovení rychlostní rovnice 38

4.7.2.1 Určování řádu reakce 38

4.7.2.1.1 Určení celkového řádu reakce, n ... 38
4.7.2.1.2 Určení řádu na danou složku ... 39
4.7.2.1.3 Stanovení n, resp. n_i z diferenciální rovnice ... 39
4.7.2.1.4 Stanovení n, resp. n_i z integrované rovnice ... 39
4.7.2.2 Hledání obecného reakčního schématu (kinetického modelu) ... 39
4.8 Teorie rychlostní konstanty ... 40
4.8.1 Arrheniova teorie ... 40
4.8.2 Srážková teorie ... 41
4.8.3 Teorie aktivovaného komplexu ... 42
4.8.4 Výpočet teoretické hodnoty rychlostní konstanty k ... 44
4.9 Hlavní vlivy na rychlostní konstantu ... 46
4.9.1 Vliv skupenství ... 46
4.9.2 Vliv iontové síly ... 46
4.9.3 Vliv permitivity rozpouštědla (ε, viz kap. 5.2.1) ... 47
4.9.4 Vliv struktury reakčních složek ... 48
4.10 Katalyzátory, princip katalýzy ... 48
4.10.1 Homogenní katalýza ... 49
4.10.2 Heterogenní katalýza ... 51
4.10.3 Enzymatická katalýza ... 52
4.10.3.1 Reakční schéma Michaelis–Mentenové ... 52
4.10.3.2 Stanovení hodnot K_M a V_m a jejich význam ... 53
4.11 Neizochorické reakce ... 55
4.12 Neizotermální reakce ... 57
4.12.1 Adiabatická reakce ve vsádkovém ideálně míchaném reaktoru ... 57
4.13 Základy teorie reaktorů ... 59
4.13.1 Vsádkový (batch) ideálně míchaný reaktor ... 59
4.13.2 Průtočný ideálně míchaný reaktor ... 60
4.13.3 Reaktor s pístovým tokem ... 61
4.14 Příloha 4 ... 62
4.14.1 Dvě paralelní konkurenční reakce ... 62
4.14.2 Kinetika jednoduché enzymatické reakce ... 64
4.14.3 Kinetika velmi složité reakce ... 65
4.15 Farmakokinetika, Farmakodynamika ... 69
4.15.1 Farmakokinetika ... 69
4.15.2 Farmakodynamika ... 72
5 INTERAKCE SOUBORU ČÁSTIC A ELEKTROMAGNETICKÉHO POLE ... 75
5.1 Základní pojmy ... 75
5.2 Jevy elektrické ... 75

5.2.1 Relativní permitivita **75**
5.2.2 Index lomu **76**
5.2.3 Elektrický dipólmoment **77**
5.2.4 Molární polarizace P_M a molární refrakce R_M **78**
5.2.5 Význam molární refrakce R_M **81**
5.2.5.1 Koeficient polarizovatelnosti, α 81
5.2.5.2 Molární refrakce a struktura molekul 82
5.2.5.3 Molární refrakce směsi látek 84
5.2.6 Význam molární polarizace P_M **85**
5.2.6.1 Stanovení μ_0 pomocí Clausius–Mossotti–Debyeovy rovnice 85
5.2.7 Výpočet μ_0 pomocí známé struktury molekuly a dipólmomentů vazeb **87**
5.2.8 Rozptyl elektromagnetického pole v souboru částic **91**
5.2.8.1 Difrakční jevy 91
5.2.8.2 Interakce viditelného záření s heterogenními disperzemi 92
5.2.9 Elektronová mikroskopie **93**
5.2.10 Soubor chirálních částic a polarizované EMP: polarimetrie, ORD, CD **93**
5.3 Jevy magnetické **97**
5.4 Jevy spektrální **99**
5.4.1 Přehled nejdůležitějších absorpčních spekter **100**
5.4.2 Vzhled absorpčního spektra **100**
5.4.3 Princip spektro(foto)metru **101**
5.4.4 Lambert–Beerův zákon a jeho význam **102**
5.4.4.1 Kvalitativní využití 102
5.4.4.2 Kvantitativní využití 102
5.5 Primární absorpční spektra **104**
5.5.1 Rotační (mikrovlnná) spektra **104**
5.5.1.1 Význam rotačních absorpčních spekter 107
5.5.2 Vibrační a rotačně-vibrační spektra **107**
5.5.2.1 Význam rotačně-vibračních absorpčních (IČ, IR) spekter 110
5.5.3 Elektronická a elektronicko-vibračně-rotační spektra **111**
5.5.3.1 Čistě elektronická absorpční spektra 111
5.5.3.2 Elektronicko-vibračně-rotační absorpční spektra 113
5.5.3.3 Význam UV-VIS spektrometrie 115
5.6 Sekundární absorpční spektra **116**
5.6.1 Luminiscenční spektra **116**
5.6.2 Spektra Ramanova (kombinačního rozptylu) **116**
5.7 Speciální absorpční spektra **118**
5.7.1 Nukleární (jaderná) magnetická rezonance (NMR) **118**

5.7.1.1 Princip NMR spektrometru ... 120
5.7.1.2 Význam NMR spekter ... 120
5.7.1.2.1 Chemický posun (δ) ... 120
5.7.1.2.2 Integrální intenzita ... 121
5.7.1.2.3 Spin-spinové interakce ... 121
5.7.2 Elektronspinová (elektronová paramagnetická) rezonance (ESR, EPR) ... 123
5.8 Hmotová spektrometrie ... 128
6 KOLOIDNÍ CHEMIE ... 131
6.1 Základní pojmy ... 131
6.2 Disperzní soustavy ... 131
6.2.1 Rozdělení disperzních soustav ... 131
6.2.1.1 Dle velikosti dispergovaných částic ... 131
6.2.1.2 Dle tvaru dispergovaných částic ... 131
6.2.1.3 Dle skupenství disperzního prostředí a podílu ... 132
6.2.2 Lyofilní a lyofobní disperzní soustavy ... 132
6.2.2.1 Lyofilní koloidy ... 132
6.2.2.2 Lyofobní koloidy ... 133
6.2.2.3 Micely ... 133
6.3 Důležité statické a dynamické vlastnosti disperzních soustav ... 134
6.3.1 Brownův pohyb ... 134
6.3.2 Difuzivita ... 134
6.3.3 Sedimentace (usazování) ... 135
6.3.3.1 Sedimentace v gravitačním poli Země ... 135
6.3.3.2 Sedimentace v ultracentrifuze ... 138
6.3.3.2.1 Metoda sedimentační rychlosti ... 139
6.3.3.2.2 Metoda sedimentační rovnováhy ... 140
6.3.4 Viskozita ... 141
6.3.5 Osmotický tlak ... 143
6.4 Základy membránologie ... 144
6.4.1 Donnanova rovnováha ... 145
6.4.2 Dialýza, elektrodialýza ... 148
6.4.3 Ultrafiltrace, elektroultrafiltrace ... 149
6.5 Elektrokinetické jevy ... 149
6.5.1 Elektrokinetický potenciál ... 149
6.5.1.1 Sternův model elektrické dvojvrstvy ... 150
6.5.1.2 Elektroforéza (elektromigrace) ... 151
6.5.1.2.1 Volná (klasická, Tiseliova) elektroforéza ... 152
6.5.1.2.2 Zónová elektroforéza ... 152
6.5.1.2.3 Izoelektrická fokusace ... 152
6.5.1.2.4 Izotachoforéza ... 153
6.5.1.2.5 Kapilární elektroforéza ... 153

6.5.1.3 Sedimentační potenciál ... 153
6.5.1.4 Elektroosmóza ... 153
6.5.1.5 Potenciál proudění ... 154
6.6 Optické vlastnosti disperzních soustav ... 154
6.6.1 Rozptyl světla ... 154
6.6.2 Některé další optické vlastnosti ... 158
6.6.3 Hmotnost částic v polydisperzním systému ... 159
6.7 Fázová rozhraní ... 160
6.7.1 Kapka kapaliny na rovné, pevné podložce ... 160
6.7.2 Kapka jedné kapaliny na povrchu druhé kapaliny ve vzduchu ... 162
6.7.3 Tuhá částice na povrchu kapaliny ve vzduchu, flotace ... 162
6.7.4 Vlastnosti zakřiveného povrchu ... 163
6.8 Adsorpce ... 165
6.8.1 Adsorpce na pohyblivých rozhraních ... 165
6.8.2 Rozpustné povrchové filmy ... 170
6.8.3 Nerozpustné povrchové filmy ... 171
6.9 Adsorpce plynů a kapalin na tuhých látkách ... 174
6.9.1 Obecné znaky adsorpce plynů na tuhou látku ... 174
6.9.1.1 Energetika adsorpce ... 174
6.9.1.2 Mechanizmus adsorpce ... 174
6.9.1.2.1 Chemisorpce ... 175
6.9.1.2.2 Fyzikální adsorpce (fyzisorpce) ... 175
6.9.1.2.3 Kombinace chemické a fyzikální adsorpce ... 176
6.9.2 Langmuirova adsorpční izoterma ... 176
6.9.2.1 Systém jeden adsorbát – jeden typ stejných aktivních center ... 176
6.9.2.2 Systém směs adsorbátů – jeden typ stejných aktivních center ... 178
6.9.3 Freundlichova adsorpční izoterma ... 179
6.9.4 Těmkinova adsorpční izoterma ... 179
6.9.5 Brunauer–Emmet–Tellerova (BET) adsorpční izoterma ... 180
6.9.6 Adsorpce z roztoku na tuhou látku ... 183
6.9.6.1 Molekulová adsorpce ... 183
6.9.6.2 Iontová adsorpce ... 183
7 VÝZNAMNÉ OSOBNOSTI UVEDENÉ V TEXTU 1. A 2. DÍLU ... 185
LITERATURA ... 215