

4. TEORIE REAKČNÍ RYCHLOSTI

Konečný cíl:

Vyjádření rychlostní konstanty elementární reakce v závislosti na vnějších podmínkách a struktuře reagujících látek.

ARRHENIOVA TEORIE

Pan Arrhenius (1889) vyšel z empiricky zjištěné závislosti k na T

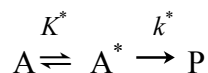
$$\ln k = A - \frac{B}{T}.$$

Tato závislost připomíná van't Hoffovu reakční izochoru v integrálním tvaru za předpokladu, že $\Delta_r U^\ominus$ nezávisí na teplotě

$$\ln K = -\frac{\Delta_r U^\ominus}{R} \frac{1}{T} + \text{int. konst.}$$

Na základě této analogie vyslovil Arrhenius tuto teorii:

Při elementární reakci ze všech molekul výchozích složek podléhá chemické přeměně pouze jejich část - tzv. aktivní molekuly A^* , které jsou v rovnováze s molekulami neaktivními



Tuto rovnováhu lze popsat rovnovážnou konstantou

$$K^* = \frac{c_{A^*}}{c_A}$$

a použít pro ni van't Hoffovu reakční izochoru

$$K^* = e^{\text{int.konst.} \frac{\Delta_r U^*}{RT}},$$

ve které $\Delta_r U^*$ představuje standardní reakční teplo aktivačního děje při konstantním objemu. Arrhenius označil toto reakční teplo jako aktivační energii E_A . Výsledná reakční rychlost je úměrná koncentraci aktivních molekul c_{A^*}

$$v = k^* c_{A^*}$$

Kombinací těchto vztahů dostaneme výraz

$$v = k^* e^{\text{int.konst.} \frac{E_A}{RT}} c_A,$$

ve kterém součin konstant $k^* e^{\text{int.konst.}}$ stojící před exponenciálou se označuje jako předexponenciální faktor A , nebo též frekvenční faktor. Výsledný vztah pro rychlostní konstantu se nazývá **Arrheniova rovnice** a má tvar

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Aktivační energii lze pro danou reakci určit ze závislosti $\ln k$ na $1/T$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

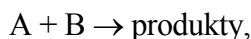
SRÁŽKOVÁ TEORIE

vychází z kinetické teorie plynů, její platnost je omezena na reakce v plynné fázi.

Základní předpoklady

- 1) nutnou podmínkou chemické reakce je srážka reagujících částic,
- 2) k chemické přeměně vede pouze efektivní srážka = srážka, při které má reagující dvojice částic dostatečnou kinetickou energii.

Srážková teorie uvažuje bimolekulární reakce



pro které platí

$$v = k c_A c_B.$$

Počet binárních srážek mezi částicemi A a B, ke kterým dojde za 1 sekundu v 1 m^3 je dán výrazem

$$z_{AB} = \pi d_{AB}^2 \bar{v}_{\text{rel}} \frac{N_B}{V} \frac{N_A}{V} \quad (\text{viz KTP}),$$

který lze upravit na tvar

$$z_{AB} = \pi d_{AB}^2 \bar{v}_{\text{rel}} c_A c_B N_{Av}^2 10^6 \quad [z_{AB}] = \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$$

Z těchto srážek však pouze část bude splňovat podmínku pro efektivní srážku. Určit počet efektivních srážek znamená určit frakci dvojic molekul, jejichž součet kinetických energií je větší než určitá minimální hodnota ε_a . Při srážce dvou molekul lze v nejjednodušším případě uvažovat u každé molekuly pouze kinetickou energii odpovídající jedné složce rychlosti, a to složce ve směru spojnice těžišť srazivších se molekul. Lze dokázat, že frakce takových dvojic molekul je stejná jako frakce

molekul, z nichž každá má kinetickou energii odpovídající dvěma stupňům volnosti větší než ε_a . Pro tuto frakci platí

$$\frac{N_{\varepsilon_a}^{\infty}}{N} = e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}} \quad (\text{viz KTP}),$$

kde ε_a představuje minimální hodnotu kinetické energie **jedné dvojice** srazivších se molekul, potřebnou k jejich chemické přeměně. Počet efektivních srážek je tedy dán výrazem

$$z_{AB,ef} = z_{AB} e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}}$$

a pro reakční rychlost pak platí

$$\nu = \frac{z_{AB,ef}}{N_{Av}} 10^{-3} = \pi d_{AB}^2 \overline{v_{rel}} N_{Av} 10^3 e^{-\frac{E_a}{RT}} c_A c_B$$

kde E_a představuje minimální hodnotu kinetické energie **jednoho molu** dvojic srazivších se molekul, potřebnou k jejich chemické přeměně a nazývá se stejně jako v Arrheniově rovnici aktivační energie.

Porovnáním posledního vztahu s kinetickou rovnicí získáme výraz pro rychlostní konstantu ve tvaru

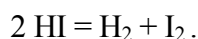
$$k = \pi d_{AB}^2 \overline{v_{rel}} N_{Av} 10^3 e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

Faktor před exponenciálou se nazývá srážkové číslo Z a platí pro něj

$$Z = \pi d_{AB}^2 N_{Av} 10^3 \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}.$$

Srážkové číslo závisí na teplotě.

Srážková teorie se výborně osvědčila při interpretaci bimolekulárních reakcí jednoduchých molekul v plynné fázi. Srážkové průměry lze získat např. z měření viskozit a aktivační energie z kinetických měření. Dobrá shoda teoreticky vypočtené a experimentálně zjištěné rychlostní konstanty byla nalezena např. pro tepelný rozklad plynného jodovodíku



U složitějších molekul se však předexponenciální faktor od srážkového čísla liší až o několik řádů (je menší).

Do vztahu pro rychlostní konstantu byl zaveden korekční faktor P

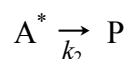
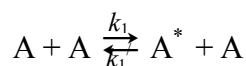
$$k = P Z e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

Tento tzv. stérický faktor srážková teorie neumí vypočítat.

Srážková teorie se však setkala s obtížemi i u monomolekulárních reakcí. Má-li i u těchto reakcí být příčinou chemické přeměny účinná srážka, je třeba objasnit, proč rychlost není úměrná druhé mocnině koncentrace výchozí látky. Výklad podal Lindemann.

Lindemannova teorie monomolekulárních reakcí

Vychází opět z předpokladu, že molekula získá potřebnou energii pro chemickou přeměnu při srážce. Tím se aktivuje. Aktivované molekuly označíme A^* . V tomto aktivovaném stavu může zreagovat na produkty, ale také se další srážkou může deaktivovat. Mechanismus lze zapsat takto:



Rychlost vzniku P závisí na koncentraci aktivovaných molekul

$$v = \frac{dc_P}{dt} = k_2 c_{A^*}$$

Aktivovaných molekul je v soustavě málo a tedy i časová změna jejich koncentrace je zanedbatelná \Rightarrow lze použít podmínku stacionárního stavu:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_{A^*}}{dt} &= 0 \\ \frac{dc_{A^*}}{dt} &= k_1 c_A^2 - k_1' c_{A^*} c_A - k_2 c_{A^*} \end{aligned} \right\} \Rightarrow k_1 c_A^2 - k_1' c_{A^*} c_A - k_2 c_{A^*} = 0$$

Odtud pro c_{A^*} plyne

$$c_{A^*} = \frac{k_1 c_A^2}{k_1' c_A + k_2}$$

a pro v dostaneme

$$v = k_2 c_{A^*} = \frac{k_1 k_2 c_A^2}{k_1' c_A + k_2}$$

Při vysoké koncentraci látky A (vysokém parciálním tlaku) je časový interval mezi srážkami krátký, což znamená, že konstanty k_1 a k_1' budou vysoké a naopak konstanta k_2 nízká, neboť než aktivovaná molekula stačí zreagovat je deaktivována další srážkou. Bude tedy platit

$$k_1' c_A \gg k_2 \quad \Rightarrow \quad v = \frac{k_1 k_2}{k_1'} c_A$$

a reakce se bude jevit jako monomolekulární s rychlostní konstantou

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_1'}$$

Chemická přeměna, tedy monomolekulární rozpad bude nejpomalejším krokem a bude řídit rychlost celé reakce. V prvním bimolekulárním kroku se ustaví rovnováha s rovnovážnou konstantou

$$K = \frac{k_1}{k_1'}$$

Naopak při nízkých tlacích je časový interval mezi srážkami dlouhý, což znamená dlouhou dobu života aktivované částice, která má tedy čas zreagovat. V tomto případě bude platit

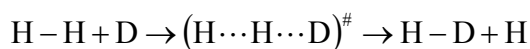
$$k_1' c_A \ll k_2 \quad \Rightarrow \quad \nu = k_1 c_A^2$$

a reakce se bude jevit jako bimolekulární. Bimolekulární krok bude krokem nejpomalejším, rovnováha se neustaví.

Reakční řád tedy závisí na koncentraci výchozí látky. Tedy reakce typu $2A \rightarrow P$ má určitou koncentrační mez. Při vyšších koncentracích se jeví jako monomolekulární, při nižších jako bimolekulární. Takováto koncentrační mez byla experimentálně prokázána.

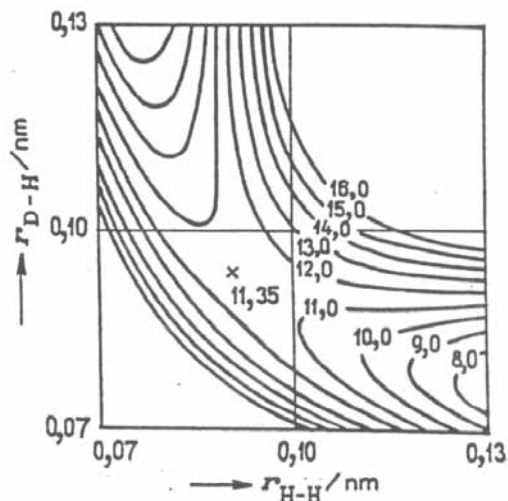
TEORIE ABSOLUTNÍ REAKČNÍ RYCHLOSTI = TEORIE AKTIVOVANÉHO KOMPLEXU = EYRINGOVA TEORIE

Tato teorie bere v úvahu strukturu reagujících složek, ale umí to jen pro jednoduché částice. Ukážeme si pro reakci atomu deuteria s molekulou vodíku. Při přibližování atomu deuteria k molekule vodíku se postupně začíná vytvářet vazba mezi atomem deuteria a atomem vodíku a současně se oslabuje vazba mezi atomy vodíku v molekule vodíku. Vytvoří se tzv. aktivovaný komplex – metastabilní meziprodukt, který dále se přemění na konečné produkty



V průběhu tohoto děje vazby v reagujících částicích podléhají změnám, reakční cestu a též strukturu aktivovaného komplexu by bylo možné určit ze závislosti potenciální energie reagujícího systému na meziatomových vzdálenostech.

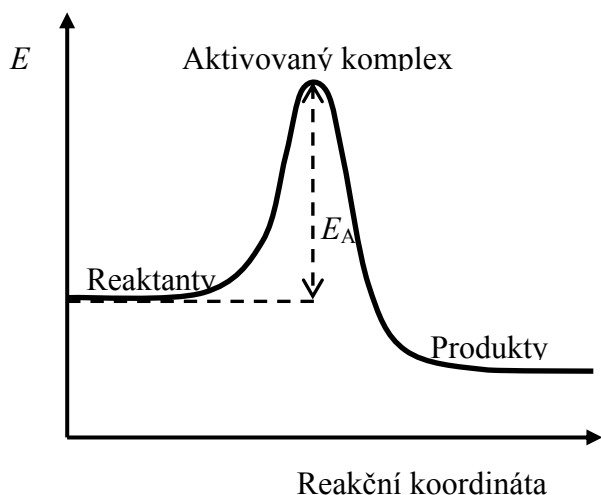
Grafické znázornění této závislosti se nazývá energetická (potenciálová) hyperplocha a pro uvedenou reakci je ukázána na obrázku:



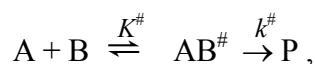
Bere se v úvahu pouze případ, kdy D se přibližuje k molekule H-H ve směru vazby. I k tomu by bylo třeba 3D grafu. Zobrazuje se pomocí ekvipotenciálních čar, které spojují místa o stejné energii.

Aktivovaný komplex tedy představuje energeticky nejbohatší konfiguraci na nejsnazší cestě mezi výchozím a konečným stavem. Tato cesta je vyznačena čárkovaně a nazývá se reakční koordináta.

Řez hyperplochou podle reakční koordináty vede na velmi dobře známý obrázek:



Nástin odvození vztahu pro rychlostní konstantu za předpokladu následujícího mechanismu:



předpokládáme tedy, že mezi aktivovaným komplexem a výchozími látkami se ustavuje rovnováha. Není to stabilní rovnováha, neboť neodpovídá minimu energie, ale sedlu. Produkt P vzniká monomolekulárním rozkladem aktivovaného komplexu. Jedná se tedy o „pre-equilibria“ mechanismus.

Pro rychlost vzniku produktu tedy platí

$$v = \frac{dc_P}{dt} = k^\# c_{AB^\#}.$$

$$c_{AB^\#} = K^\# c_A c_B$$

$$v = k^\# K^\# c_A c_B$$

⇒ podaří-li se určit $k^\#$, $K^\#$ budeme mít výraz pro rychlostní konstantu dané reakce.

Rychlostní konstantu přeměny aktivovaného komplexu na produkt $k^\#$ se podařilo odvodit pomocí statistické termodynamiky a kvantové mechaniky ve tvaru

$$k^{\#} = \kappa \frac{kT}{h}$$

kde h je Planckova konstanta ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$), k je Boltzmannova konstanta a κ je tzv. transmisní koeficient, který udává pravděpodobnost, že aktivovaný komplex se skutečně rozpadne na produkty.

Statistický výpočet $K^{\#}$ je možný pouze u jednoduchých případů, pro které lze u aktivovaného komplexu určit jednotlivé energetické hladiny (viz hyperplocha). Pro určení $K^{\#}$ lze využít klasickou TD:

$$\Delta_r G^{\#} = -RT \ln K^{\#}$$

Standardní reakční Gibbsovu energii vzniku aktivovaného komplexu $\Delta_r G^{\#}$, nazvanou Gibbsova aktivační energie, lze rozdělit na dva příspěvky

$$\Delta_r G^{\#} = \Delta_r H^{\#} - T\Delta_r S^{\#}$$

Pro $K^{\#}$ dostaneme

$$\ln K^{\#} = -\frac{\Delta_r G^{\#}}{RT} = \frac{\Delta_r S^{\#}}{R} - \frac{\Delta_r H^{\#}}{RT}$$

$$K^{\#} = e^{\frac{\Delta_r S^{\#}}{R}} e^{-\frac{\Delta_r H^{\#}}{RT}}$$

a následně vyjádříme celkovou rychlostní konstantu ve tvaru

$$k = k^{\#} K^{\#} = \kappa \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta_r S^{\#}}{R}} e^{-\frac{\Delta_r H^{\#}}{RT}}$$

Entropický člen lze dát do souvislosti se sterickým faktorem ze srážkové teorie.